UEBER METALLISCHES TITAN

HANS KAISER.

Ueber

metallisches Titan.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Hans Kaiser
aus **Elberfeld.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meiner lieben Mutter

in dankbarer Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Muthmann danke ich auch an dieser Stelle ergebenst für das meiner Arbeit in reichstem Masse entgegengebrachte Interesse. Grössten Dank schulde ich fernerhin Herrn Dr. Ludwig Weiss, Assistent am anorganisch-chemischen Laboratorium der Hochschule, auf dessen Anregung und unter dessen entgegenkommendster Leitung und bereitwilligster Unterstützung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0089

I.

Geschichtliches über metallisches Titan.

Gregor war im Jahre 1791 der erste, der die häufigste Titanverbindung, die Titansäure, oder das Titandioxyd, TiO_2, im Menaccanit entdeckte und als Verbindung eines neuen Elementes erkannte. Drei Jahre später wies Klaproth auf das Vorkommen des TiO_2 als Rutil hin, wieder 3 Jahre später stellte schon Lampadius die ersten vermeintlich gelungenen Versuche an, das Element zu isolieren. Er gibt an [1]), durch Reduktion der Titanerde mit Kohlepulver im Tontiegel unter Anwendung eines $1^1/_2$ stündigen Gebläsefeuers ein streng-flüssiges Metall von dunkel kupferbrauner Farbe erhalten zu haben, das mit Salpeter erhitzt, lebhaft verpufft. In sonderbarer Verfolgung dieser Versuche folgt ihm 1817 Laugier [2]), der die Reduktion mit Hilfe von Oel versucht, und dabei in der mittleren Lage Höhlungen mit goldgelben Krystallen findet, die jedenfalls identisch sind mit den schon vorher bekannten „Hochofenkrystallen". Diese, zuerst ausführlich von Wollaston [3]) untersucht und für „Titankrystalle" gehalten, stellten sich noch lange nachdem Berzelius die Reduktion des K_2TiFl_6 mit metallischem Kalium zum wirklich elementaren amorphen Titan durchführte, erst durch die Forschungen Wöhlers 1850 [4]) als „kohlenstoff-

[1]) Prakt. Chem. Abhandlungen II. 124. 1797.
[2]) Journ. v. Schweigger 19. 60.
[3]) Journ. v. Schweigger 1823, 41. 83.
[4]) Liebigs Ann. 73. 35.

haltiges Stickstofftitan“ dar, das aus dem titanhaltigen Eisen, welches im Hochofen verhüttet wurde, stammte. Wollastons Behauptung, dass seine Krystalle einen schwachen aber nachweisbaren Magnetismus gezeigt hätten, ist wohl trotz seiner gegenteiligen Versicherung[1]) auf einen zweifellos noch vorhandenen Eisengehalts seines Präparates zurückzuführen.

Einen wesentlichen Schritt der Herstellung des elementaren Titans entgegen bedeutet die Arbeit H. Roses[2]), der den Beweis erbrachte, dass das, was Klaproth und seine Nachfolger in ihren grundlegenden Arbeiten über die Titanverbindungen für Titandioxyd gehalten hatten, Verbindungen desselben und Kali, dann saures titansaures Kali und ähnliche komplizierte Verbindungen waren, und der zum erstenmale eine brauchbare Methode angibt, die reine Titansäure herzustellen. Dadurch war der Grund gelegt für die Arbeiten von Berzelius, deren erste Veröffentlichung[3]) in das Jahr 1825 fällt. Berzelius stellte durch Lösung von reiner TiO_2 in Flusssäure die neuerdings von Ruff und Ipsen[4]) beschriebene, in freiem Zustand nicht bekannte Titanfluoridfluorwasserstoffsäure H_2TiFl_6 her, bei deren Neutralisation mit Basen er seine ausführlich beschriebenen Fluortitanate erhielt, deren wichtigstes, das K_2TiFl_6, ihm den Weg zum amorphen elementaren Titan erstmals eröffnete. Ein Mangel der Veröffentlichung seines Versuches, deren Wortlaut ich im Folgenden gebe, ist entschieden das Fehlen jeglicher Beschreibung der angewandten Apparatur.

Poggendorffs Ann. IV. 4:

„Wenn man flusspathsaures Titankali mit Kalium vermengt, und gelinde erhitzt, so verbindet sich das Kalium unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Sauerstoff und der Flussspathsäure und Titan wird reduziert. Dieses wird bei Auflösung des Salzes in Wasser in Form eines

[1]) Schweiggers Journ. 42. 236.
[2]) 1823, Gilberts Ann. 73, 67.
[3]) Poggendorffs Ann. 4, 3.
[4]) 1903, 36, Ber. 1777.

schwarzen Pulvers erhalten, welches unter dem Polierstahl metallischen Strich annimmt. Es wird nicht von Flussspathsäure aufgelöst, wohl aber von einem Gemenge dieser Säure mit Salpetersäure. Das von Wollaston beschriebene metallische Titan, welches sich bisweilen in Schlacken der Hochöfen findet, löst sich in diesem Gemenge bloss mit Hilfe von Wärme auf."

Obwohl also Berzelius selber zum ersten Male das amorphe elementare Titan in Händen hatte, wagte er es nicht, an der angeblich gleichfalls elementaren Natur des Wollaston'schen „krystallisierten Hochofentitans" zu zweifeln. Er begnügte sich vielmehr damit, sein und Wollastons Produkt zu vergleichen und die Unterschiede, die er fand, mit dem amorphen Zustand seines Produktes zu erklären. Analysen gibt Berzelius nicht an. Den Wollaston'schen Irrtum aufzuklären, war wie oben erwähnt, erst 1850 Wöhler berufen. Er erhitzte[1]) das vermeintliche Metall Wollastons in trockenem Chlorgas und kam dabei auf die folgende Zusammensetzung:

Ti	77,26 %	Berechnet für $Ti_{10} C_2 N_8$ (Cyanstickstofftitan)	Ti	78,00 %
N	18,30 %		N	18,11 %
C	3,64 %		C	3,89 %
Graphit	0,92 %			
Summa	100,12 %		Summa	100,00 %

Ueber das metallische Titan von Berzelius, dem Wöhler erst durch diese Erkenntnis zur vollen Anerkennung verhalf, schreibt er selber[2]): „Das reine metallische Titan ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, der durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium erhalten wird. Ich habe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung stattfindende Reaktion in einem bedeckten Platintiegel über der Spiritusflamme vornahm. Die erkaltete Masse wurde mit viel Wasser begossen, die lichteren Titansäurehaltigen grauen Anteile

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 73. 34.

[2]) l. c.

sorgfältig abgeschlämmt und das schwerere Pulver zuletzt zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz mit viel lauem Wasser gewaschen und getrocknet. Das metallische Titan ist ein dunkelgraues unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoff reduzierten Eisen.

Bei 100facher Vergrösserung sieht man, dass es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt es keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer ausserordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es noch hoch über derselben mit demselben blendenden Glanze und demselben Funkensprühen wie das Uran. Das kleinste kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äusserst glänzenden sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd gemischt und erhitzt, verbrennt es mit so lebhafter Feuererscheinung, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Verbrennung sieht man dass sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist, und hie und da metallisch glänzende eisengraue Kugeln eingeschmolzen sind, die ohne Zweifel Titan sind, welches bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, das es noch einen andern Körper gibt, der mit so ausserordentlicher Entwicklung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung im Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einwirkt.

Das Titan ist ein wasserzersetzendes Mittel, womit auch die von Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an, das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von

Salzsäure wird es jedoch erst beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür Ti Cl. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welches aber beim Erwärmen sogleich beginnt, Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann in weisse Titansäure übergeht. Was endlich das von Laugier, Berthier und anderen beschriebene angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduktion von Titansäure in Kohletiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten, und teils als messinggelb, teils als kupferrot beschrieben[1]), lasse ich dahingestellt, glaube aber nicht, dass es metallisches Titan ist. Man müsste denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen."

Bezüglich Wöhlers letzterer Bemerkung möchte ich anfügen, dass es sich bei den letztgenannten Versuchen der Reduktion des Titandioxyds mit C ohne Zweifel um die Bildung von Cyanstickstofftitan $Ti_{10} C_2 N_8$ in einer Zusammensetzung handelt, die mit der von Wöhler für die Hochofenkrystalle angegebenen übereinstimmt. Den nötigen Stickstoff lieferte dabei jedenfalls die in die Esse eingeblasene Luft.

Wöhler gleichfalls war der erste, der 1860 — also 10 Jahre nach Veröffentlichung seiner soeben zitierten Abhandlung — den ersten fehlgeschlagenen Versuch machte, das amorphe Material krystallisiert zu erhalten. Er schmolz[2]) ein Gemenge von Kryolith und Titandioxyd mit metallischem Aluminium in einem Tiegel bei Silberschmelzhitze zusammen. Der Kryolith sollte dabei die Bildung von Fluortitan veranlassen. Als Flussmittel verwandte er ein Gemisch von Natrium- und Kaliumchlorid. Das Einzelverhältnis war 30 gr Kryolith, 10 gr Titandioxyd, 30 gr Flussmittel und 5 gr Aluminium. Die Erhitzung dauerte 1 Stunde. Dabei nimmt das Aluminium, wie er schreibt,

[1]) Gmelins Handb. 1848, II 431.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, 248.

blättrige Struktur an und hinterlässt beim Lösen in Natronlauge eine Menge Krystallblätter, die anfangs tombakfarben angelaufen sind und durch Benetzung mit Salzsäure hell stahlfarben werden. Diese Krystallblätter haben ein spezifisches Gewicht von 3,3, sind unschmelzbar vor dem Lötrohr, und laufen beim Glühen an der Luft zuerst gelb, dann stahlblau an, ohne sich weiter zu oxydieren. Salzsäure löst sie langsam unter Wasserstoffentwicklung. Die Lösung ist violett und gibt mit Alkalien einen schwarzen Niederschlag, der allmählich blau, zuletzt weiss wird. (Ich führe diese Einzelheiten über die Wöhlersche Verbindung deshalb an, weil eine analoge Verbindung, die ich durch Reduktion von K_2TiFl_6 mit Al erhielt, mir im Laufe meiner Arbeit von Wichtigkeit wurde).

In einer Bemerkung zu der genannten Veröffentlichung gibt Wöhler an, dass er bei Anwendung anderer Mischungsverhältnisse und höherer Temperatur eine Si-haltige Verbindung von ähnlichem Aussehen, aber spez. Gew. von 2,7 erhalten habe. An anderer Stelle[1]) gibt er dann noch, ohne jedoch Analysenzahlen anzuführen, für seine Verbindung die Formel Al_3Ti_2 an.

In der gleichen Absicht, das Titan krystallisiert zu erhalten, machte Merz 1866 einen Versuch mit einer Zinkschmelze[2]), und erhielt ein graues Pulver, das sich aber durch die Untersuchungen von Schüller und Wartha 1875[3]) als stark stickstoffhaltig erwies und dessen spez. Wärme sich (nach den gleichen Forschern) auf das Doppelte des nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze anzusetzenden Wertes stellen würde.

Eine bemerkenswerte Modifikation des bisher üblichen Berzelius-Verfahrens bringt 1876 Kern[4]). Er leitet den Dampf der bei 135° siedenden flüssigen Titanver-

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 115, 102.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 99, 157.
[3]) Ber. 8. 1016.
[4]) Chemical News 33, 57.

bindung $TiCl_4$ über flüssiges Na und erhält dabei ein Produkt, das im allgemeinen die Eigenschaften des Berzelius'schen besitzt, sich aber von diesem dadurch unterscheidet, dass es nach der Angabe Kerns das Wasser nicht schon bei 100°, sondern erst bei 500° zersetzt.

Die Wiederholung dieses Kern'schen Versuchs unter etwas geänderter Anordnung durch Robinson und Hutchins 1883[1]) führte zur Abscheidung einer schwarzmetallisch aussehenden Decke über die angewandten Natriumstücke, die aber nach den Angaben O. v. d. Pfordtens[2]) mit grosser Wahrscheinlichkeit nur aus dem Dichlorid $TiCl_2$ bestanden hat.

Bessere Resultate brachten die Versuche von Nilson und Petterson 1887[3]). Sie reduzierten Titantetrachlorid mit Natrium in einem eisernen Cylinder und erhielten ein Produkt für das sie die Analyse 94,73 % Titan und 5,27 % TiO_2 angeben. Auch die Angabe über die spez. Wärme des Produktes, die sie erstmals machen, lasse ich folgen:

Temperaturgrenzen	spez. Wärme	Atomwärme
100 —0°	0,1125	5,40
211 —0°	0,1288	6,18
301,5—0°	0,1485	7,13
440 —0°	0,1620	7,77

Wieder neue Wege beschritten v. d. Pfordten 1889[4]) und Winkler 1890[5]). Sie versuchten, das Titandioxyd zu reduzieren, v. d Pfordten mit Natrium, Winkler mit Magnesium, kamen aber beide zu der Ueberzeugung, dass die erhaltenen Produkte nicht metallisches Titan, sondern niedere Oxyde, zumeist braunes TiO, dann (bei Winkler) das schwarze Ti_3O_4, das schwarzblaue Ti_2O_3, das graublaue Ti_3O_5 oder Ti_7O_{12} waren. Bemerkenswert ist, dass Winkler

[1]) „The Produktion of Metallic Titanium by the Action of Sodium at low Temperatures".

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 237. 223.

[3]) Ztschr. f. physikalische Chemie I. 25.

[4]) Ber. 22. 2072.

[5]) Ber. 23. II. 2661.

alle Reaktionsprodukte, die nach dem Berzelius-Wöhler-Verfahren erhalten wurden, für nicht reines Titan, sondern für niedere Oxyde, entstanden bei der Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmassen erklärt.

Aufsehen erregte 1890 die Nachricht, dass es Lucien Levy[1]) gelungen sei, cubisch-krystallinisches Titan von stahlweisser Farbe und grosser Härte durch Ueberleiten von $TiCl_4$ Dampf über weissglühendes Siliciummetall im Wasserstoffstrom zu erhalten. Eine spätere Untersuchung aber, die Levy 1895 ausführte, ergab[2]), dass es sich lediglich um ein Silicid von der Zusammensetzung Ti_2Si handelte.

Eine kritische Würdigung und experimentelle Weiterführung der bis dahin durchgeführten Untersuchungen bedeutet die 1895 veröffentlichte Arbeit E. A. Schneiders[3]), aus der ich das mir wesentlich erscheinende im Folgenden im Wortlaut bezw. im Auszug wiedergebe: „Bis jetzt herrscht noch völlige Unklarheit darüber, ob der Körper, der als „amorphes" Titan beschrieben ist,

1. das Element,
2. ein Gemisch des Elementes mit einem oder mehreren Oxyden des Titans, oder endlich
3. eine niedere Sauerstoffverbindung

ist. Die neueren Arbeiten haben nur dazu beigetragen, diese Ungewissheit zu erhöhen."

„Man ist berechtigt, zu erwarten, dass das Titan, ebenso wie das Silicium aus schmelzenden Schwermetallen krystallisierbar ist. Freilich kann aber eine Analogie des Titans mit dem Kohlenstoff bestehen, insofern, als ein hoher Druck und ein strengflüssiges Metall als Lösungsmittel Bedingung sind zum Gelingen der Krystallisation." Schneider wiederholt sodann den üblichen Reduktionsversuch unter Anwendung von mit K_2TiFl_6 und Natrium (60 gr) gefüllten Kupferschiffchen in einem von Wasserstoff durch-

[1]) Compt. rendus 110. 1368.
[2]) Compt. rendus 121, 1148.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. VIII. 81.

strömten Eisenrohre Er wäscht das Reduktionsprodukt „wochenlang“ mit Wasser aus, trocknet und pulvert es.

„Es zeigte die Eigenschaft, die schon Wöhler beschrieben hatte, in eine Flamme gestreut, mit glänzendem Funkensprühen zu verbrennen. Es wurde (zur Analyse) in verdünnter Salzsäure 1 : 4 unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Der geringe unlösliche Rückstand entwickelte beim Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd kein Ammoniak, enthielt also kein Nitrid.“

„Es wurde gefunden:

unlöslicher Rückstand (Ti-Cu-Legierungen, TiO_2):		4,53 %
H_2O		0,74 %
Ti		84,88 %
Cu		2,52 %
Fe		0,18 %
O		6,36 %
KFl Na Fl H	durch Differenz	0,79 %
	Summe	100,00 %.“

„Wenngleich die Winkler'sche Ansicht ihre volle Berechtigung hat“, (dass es sich nämlich bei dem bis dahin erhaltenen amorphen Titan um niedere Oxyde gehandelt habe,) „so liegt auf Grund dieser Analysen und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass niedrigere Oxyde als TiO bis jetzt nicht bekannt sind, ebenfalls die Berechtigung vor, das Reaktionsprodukt aus Fluortitankali mittels Natrium als amorphes Titan zu bezeichnen.“

Eigenschaften des amorphen Titans.

„Verhalten gegenüber Wasserstoff: Das amorphe Titan nimmt mit Begierde Wasserstoff auf. Auf dieses Verhalten wurde man aufmerksam, als man eine grössere Menge desselben, etwa 30 gr in Wasserstoffstrom glühte und darin erkalten liess. An der Luft fing das Produkt Feuer und verbrannte mit grosser Wasserstofflamme zu TiO_2. Ein

kaltes Platingefäss in die Flamme gehalten beschlug sich mit Wassertröpfchen. Ob sich ein Titanoxydhydrid oder ein Titanhydrid hiebei gebildet hat, ist noch nicht untersucht worden. Endlich liegt die Möglichkeit vor, dass Titan ebenso wie das Palladium grosse Mengen Wasserstoff absorbiert. Die Entscheidung dieser Frage muss vertagt werden, bis es gelingt, ein absolut reines Titan herzustellen.

Verhalten gegenüber Wasser bei 100°: Die Angabe, dass Titan schon bei 100° das Wasser zersetze, ist wohl nie auf Grund quantitativer Bestimmungen gemacht worden, sondern infolge oberflächlicher Beobachtungen. Digeriert man das Reduktionsprodukt mit kaltem Wasser, so bemerkt man in der Tat im Laufe der ersten Tage ein langsames und kontinuierliches Aufsteigen von Wasserstoffbläschen, welches jedoch bald nachlässt. Diese Erscheinung ist aber wohl dem Vorhandensein von noch unverbrauchtem Natrium in den zusammengesinterten Massen des Reaktionsproduktes zuzuschreiben".

Auch die quantitative Verfolgung des Vorgangs mit sorgfältig ausgewaschenem Titan ergab im Azotometer in 1½ Stunden keine Spur von Wasserstoff. Weitere Versuche bezüglich der Affinität des Titans zum Luftsauerstoff ergaben im Verlauf von 15 Stunden beim Erhitzen auf 120 – 150° eine Zunahme von 0,06 %, im Verlauf von 17 Stunden und beim Erhitzen auf 150—160° eine Zunahme von 0,48 %. Weiterhin sind noch folgende Notizen von Wichtigkeit: Eine Salzsäure von der Konzentration 1:4 greift das Titan bei Zimmertemperatur nicht an, selbst rauchende wirkt nur ganz schwach bei 15° ein. Titan hat einen Schmelzpunkt, der voraussichtlich höher liegt als der des Platins. Titansauerstoffverbindungen können nicht durch Magnesium reduziert werden, also ist die Affinität des Titans zum Wasserstoff grösser als bei Aluminium und Silicium, jedoch werden auch Al_2O_3 und SiO_2 durch Titan nicht reduziert.

Soweit die wichtigen Untersuchungen Schneiders. Sie sind besonders wertvoll dadurch, dass sie zum ersten-

male ein korrektes Zahlenmaterial angeben. In die gleiche Zeit mit Schneiders Arbeit fallen die ersten Reduktionsversuche unter Anwendung elektrischer Ströme, ausgeführt von Moissan. Ich entnehme seine Angaben seiner Originalabhandlung „Le four éléctrique" und stütze mich gleichzeitig auf die Stellen: Compt. rendus 115, 1034; 120, 280; dann Zentralblatt 1893, I. 199 und 1895, I. 595. Moissan versuchte zunächst (1893) mit einem Strom von 50 Volt und 25 Amp. das TiO_2 zu schmelzen. Er erhielt dabei schöne schwarze prismatische Krystalle, die Aussehen und Zusammensetzung des TiO hatten. Bei 45 Volt und 100 Amp. schmilzt dies Produkt und verflüchtigt sich sodann nach ca. 8 Minuten des Erhitzens. Dieser Versuch wurde derart ausgeführt, dass jede Berührung der Oxyde mit Kohle vermieden wurde und die zu erhitzende Masse mehrere Zentimeter von dem Boden entfernt war, um sie nicht der reduzierenden Wirkung des Kohlendampfes auszusetzen. Die Fortsetzung der Versuche brachte folgende Resultate:

Bei 100 Amp. und 50 Volt erhält man ein indigoblaues TiO; bei 300 Amp. und 70 Volt erhält man ein gelbes Stickstofftitan; bei 1200 Amp. und 70 Volt in einem Kohleschiffchen die Verbindung TiC; bei Einwirkung des gleichen Bogens auf ein Gemenge von TiO_2 und Kohle (ohne Ueberschuss der letzteren) nach dem Erkalten einen Klumpen, dessen oberer Teil auf etwa 2 bis 3 cm Tiefe aus Rohtitan von schwankendem Kohlenstoffgehalt besteht. Bei Wiederholung des Versuches unter Anwendung eines Gemenges von reinster TiO_2 in einem Kohletiegel von 80 cm Durchmesser erhielt Moissan bei 2200 Amp. und 60 Volt als oberste Schicht geschmolzenes Titan, darunter die Stickstoffverbindung Ti_2N_2 und auf dem Boden des Tiegels ein blaues Oxyd des Titans. Das gewonnene Titan enthält noch 4,8 bis 15,3% Kohlenstoff. Es besteht aus glänzenden Krystallen vom spez. Gewicht 4,87, die, obwohl leicht zu Pulver zerreiblich, doch hart genug sind, um Stahl und Bergkrystall zu ritzen. Chlor wirkt bei 350°,

Brom bei 360°, Sauerstoff bei 610°, Stickstoff bei 800° unter lebhafter Feuererscheinung darauf ein.

Das Produkt löst amorphen Kohlenstoff und krystallisiert ihn als Graphit aus. Mit Silicium und Bor verbindet es sich im elektrischen Ofen zu diamantharten Verbindungen; kochende konzentrierte Salzsäure wirkt langsam unter Wasserstoffentwicklung ein. Salpetersäure bildet langsam TiO_2, verdünnte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer violetten Lösung. Die gleichzeitig entstandene Stickstoffverbindung ist bronzefarben, hat das spez. Gewicht 5,18, „ritzt Rubin und schleift Diamant".

1906 ist Moissan sogar die Destillation seines kohlenstoffhaltigen Produktes gelungen. Mit einem Strom von 1000 Amp. und 55 Volt destillierte er von 300 gr 110 ab,[1]) trotz des „sehr hohen Siedepunktes", den er für das Titan annimmt.

Gleichzeitig mit den Arbeiten Moissan fallen die misslungenen Versuche Stavenhagens und Schuchardts 1902[2]), die TiO_2 nach dem Goldschmidtschen Verfahren mit Aluminium reduzieren wollten und der gleichfalls misslungene Versuch Huppertz's, der die Reduktion ebenfalls mit Aluminium im elektrischen Ofen durchführen wollte.[3])

Gleichzeitig schon mit meiner Arbeit und während ich der Verbindung Wöhlers Al_3Ti_2 (s. S. 5) nachging, erhielten Manchot und Richter ein analoges „Aluminid" Al_3Ti[4]). Das nähere hierüber werde ich bei Beschreibung meiner Versuche angeben.

---

[1]) Compt. rendus 142, 673.

[2]) Ber. 35, 909.

[3]) Metallurgie 1904, 1362.

[4]) Ann. 1907. 357. 140 und Zentralbl. 1908, I. 211.

II.

Herstellung des Ausgangsmaterials.

a) Herstellung und Analyse des $K_2 Ti Fl_6$.

Um zu dem eigentlichen Ziel meiner Arbeit, nämlich zu der Untersuchung, ob amorphes Titan in Form von Stiften als Elektrodenmaterial angewandt, geschmolzen werden kann, zu gelangen, beschritt ich zwei Wege. Der eine war vorgezeichnet durch die Herstellung des amorphen Produktes nach dem bis heute einzig brauchbaren Verfahren des Berzelius, das sich, in einigen Punkten modifiziert, mit gutem Erfolg anwenden liess. Der andere Weg sollte mich über das bereits erwähnte „Titanaluminid" zum gleichen Ziele führen, indem ich von der Erwägung ausging, dass bei hohen Schmelztemperaturen an den Elektroden das Aluminium der krystallisierten Verbindung sich verflüchtige, lange bevor der Siedepunkt des geschmolzenen Titans erreicht wäre. In diesem Abschnitt aber will ich zunächst eine Beschreibung der Ausgangsmaterialien für das amorphe Berzelius-Metall und der für die Reduktion benötigten Apparatur geben. Zunächst das wesentliche über die Herstellung des Kaliumtitanfluorids K_2 Ti Fl_6.

Dieses Salz, das ich nach den von mir erhaltenen Produkten als eines der schönst krystallisierten anorganischen Salze ansehe, wurde bisher zumeist durch Herstellung möglichst reiner $Ti O_2$, Lösen derselben in reiner Flusssäure (wobei die bereits erwähnte Säure $H_2Ti Fl_6$ entsteht) und Neutralisation mit Kalilauge oder Pottaschelösung dargestellt. Dasjenige Titanmineral, welches von den

vielen titanführenden Materialien*) sich am besten zur Herstellung reiner TiO_2 eignet, ist der Rutil. Er ist krystallisiertes TiO_2 mit geringen Einschlüssen. Von den verschiedenen zur Reindarstellung von TiO_2 aus Rutil angegebenen Verfahren[1]), in neuerer Zeit von Streit und Franz[2]), ferner Weber[3]), von der Pfordten[4]), und Stähler[5]), habe ich zwei mit gutem Erfolge angewandt: das von Marignac[6]) und das von Wöhler[7]), das letztere allerdings mit einer Abänderung bezüglich der Ausführung des Schmelzprozesses. Das erstere — allerdings auch variiert — stellt gleichzeitig den Weg dar, den ich zur gravimetrischen Bestimmung des Titans in einigen Fällen einschlug. Es beruht auf der Schmelzung des fein gepulverten Rutils mit der sechsfachen Menge Kaliumbisulfat. Das erkaltete Schmelzprodukt ist im kalten Wasser, besonders gut nach Zusatz von etwas Schwefelsäure löslich. Beim Kochen der stark verdünnten Lösung fällt nach einiger Zeit alles Titan als Metatitansäure aus, die beim Glühen in TiO_2 übergeht, das nur mehr äusserst geringe Spuren der Hauptverunreinigung Eisen enthält. Eine Wiederholung der Schmelze führt zu einem ganz eisenfreien Produkt. Das Verfahren von Wöhler zielt auf eine Umkrystallisation von K_2TiFl_6 hinaus und hat mir besonders bei der Herstellung reiner Lösungen von TiO_2 für meine kolorimetrischen Messungen gute Dienste geleistet.

Zu meinen ersten Reduktionsversuchen stellte ich mir das nötige K_2TiFl_6 auf folgende Weise her: Ich löste eine

*) Das Titan kommt nach der Häufigkeitstabelle von Clarke (Chemical News 61, 31) zu 0.33% der Erdkruste, also häufiger als Kohlenstoff und Chlor vor.

[1]) Rose, Poggendorffs Ann. 12, 479 und Berthier, Ann. de Chimie et de Phys. 50, 362.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 108, 66.

[3]) Pogg. Ann. 120, 287.

[4]) Ann. der Chem. und Pharm. 237, 207.

[5]) Ber. 38, 2619.

[6]) Ann. d. Chem. und Phys. IV. 3, 5.

[7]) Ann. d. Chem. und Pharm. 74, 212.

Menge von etwa 70 gr nach der oben beschriebenen Marignac'schen Methode, hergestellten Titandioxyds in der berechneten Menge reiner Flusssäure (40% ig von Kahlbaum, pro analysi) in einer geräumigen Platinschale. Das Titandioxyd löst sich zumal beim Erwärmen leicht auf. Dann setzte ich solange konzentrierte Pottaschelösung zu, bis kein Aufschäumen mehr eintrat. Dabei fand schon eine Abscheidung des Kaliumtitanfluorids statt, die abgenutscht und mit der sich aus dem Abdampfen der Mutterlauge ergebenden vereinigt wurde (ca. 180 gr). Das Salz wurde sodann in grosse Bleischalen zur Umkrystallisation gebracht, von diesen Bleischalen verwandte ich anfänglich zwei von 3 bis 5 Liter Inhalt, später noch eine dritte mit etwa 10 Liter Inhalt. Das Salz löst sich bei 20° in 78 Teilen Wasser, bei 100° schon in 9,4 Teilen*). Diese Zahl lässt sich, wie ich bei den späteren Krystallisationen beobachtete, noch erheblich dadurch herunterdrücken, dass man einige ccm Flusssäure hinzusetzt. Die Erhitzung nahm ich auf grossen Gasöfen vor. Sobald alles in Lösung gegangen war, filtrierte ich durch einen Bleitrichter mit Faltenfilter. In den Schalen krystallisierte das Salz über Nacht in wundervoll seideglänzenden blättrigen Krystallen aus, die abgenutscht und zunächst bei ca. 70° getrocknet wurden. Wenn bei den Krystallisationen ein Zusatz von Flusssäure nicht stattgefunden hatte und die Temperatur beim Trocknen 100° nicht überstieg, enthielt das so dargestellte Kaliumtitanfluorid ein Molekül Krystallwasser, das bei höherer Temperatur getrocknete Salz enthielt kein Krystallwasser mehr und zeigte auch einen schwächeren Seideglanz. Für unsere Zwecke, wo es galt, jede Spur von Wasser fernzuhalten, trocknete ich das Salz vollständig bei etwa 120° im Thermostaten. Nachdem ich in dieser Weise das frisch hergestellte TiO_2 verarbeitet hatte, ging ich daran, mir direkt aus Rutil nach einem Verfahren, das erheblich

*) Ueber die mit den reinsten erhaltenen Produkten von K_2TiFl_6 angestellten Löslichkeitsversuche und die Proben auf Reinheit, Wassergehalt u. s. w. dieses Salzes werde ich später bei der Beschreibung der Schmelze berichten.

billiger und rascher zu arbeiten gestattet, das Kaliumtitanfluorid herzustellen, nämlich durch Schmelze des fein gepulverten Minerals mit Kaliumbifluorat (saurem flusssaurem Kali); der mir zur Verfügung gestellte Rutil aus Sao Paulo in Brasilien wurde in etwa 10 Stunden in einer Porzellankugelmühle sehr fein gepulvert. Er hatte eine Zusammensetzung von*)

TiO_2	86,53 %
Fe_2O_3	10,40 %
Al_2O_3 + SiO_2	2,12 %
Summa	99,05 %

Zu den späteren Versuchen stand mir ein krystallisiertes reineres Material zur Verfügung vom gleichen Fundort, jedoch für meine Zwecke erheblich günstigerer Zusammensetzung:

TiO_2	93,45 %
SiO_2	3,98 %
Fe_2O_3	2,25 %
Summa	99,68 %

Diese Werte ergeben sich aus folgenden Analysenzahlen, deren Art der Ermittlung in den folgenden Abschnitten Erklärung finden wird.

Gravimetrische Bestimmung:

	Angewandt	
1.	0,0994 gr	Fällung von $TiO_2 + Fe_2O_3$: 0,0958 gr.
		berechnet für 93,45% TiO_2 (s.o.) und 2,25% FeO_3 (s.o.) 0,0951 gr;
2.	0,5021 gr	Fällg. v. Fe_2O_3: 0,0113 gr Fe_2O_3 = 2,25% Fe_2O_3;
3.	0,5021 gr	Bestimm. d. SiO_2: 0,0200 gr SiO_2 = 3,98% SiO_2;
4.	0,1000 gr	Fällg. d. TiO_2: 0,0935 gr TiO_2 = 93,51% TiO_2;
5.	0,1000 gr	Fällg. d. TiO_2: 0,0931 gr TiO_2 = 93,09% TiO_2;
		Kolorimetrische Bestimmung:
6.	0,1000 gr	Abgelesen {21,0 21,5 21,5 21,5} 21,4 = 93,4% TiO_2;
7.	0,1000 gr	Abgelesen {21,5 21,5} 21,5 = 93,8% TiO_2;
		Die Mittelwerte sind die oben angegebenen.

*) Nach einer schon früher ausgeführten Analyse.

Während die Krystalle an sich braunschwarze, beim Anschlagen braunrote Farbe zeigten, war das gemahlene Produkt von gelbbrauner Farbe.

Von dem Rutilpulver nun brachte ich jeweils eine Quantität von 20 gr in einer mittelgrossen Platinschale (mit verstärktem Rand und mit Deckel) mit der 4fachen Menge $KFl \cdot HFl$ zusammen und erhitzte unter Anwendung von 2 Teclubrennern und 2 Gebläsen unter öfterem Rühren mit einem Platinspatel, bis das Ganze einen klaren rotglühenden Fluss darstellte, was nach ca. 10 bis 15 Minuten der Fall war. Die Aufschliessung verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$TiO_2 + 4KFl \cdot HFl = K_2TiFl_6 + 2\ H_2O + 2KFl.$$

Die im Rutil enthaltene Kieselsäure ist dabei vollkommen mit der Flusssäure flüchtig, was eine grosse Erleichterung des Krystallisationsprozesses bedeutet, da die Löslichkeitszahl des K_2SiFl_6 ziemlich nahe an die des K_2TiFl_6 herankommt. Sobald die Schmelze durch und durch klar war, goss ich sie in noch flüssigem Zustand in eine bereit gestellte zweite Platinschale, in der sie erkalten konnte, während ich in der ersten Schale eine weitere Charge schmolz. Die erhaltenen schneeweissen Kuchen von K_2TiFl_6 und KFl, die ziemlich hygroskopisch sind, pulverisierte ich in einem Eisenmörser und warf das Pulver in die kleinste der Bleischalen. Dann gab ich sie in Wasser unter Zusatz von etwas Flusssäure. Sobald ich annehmen konnte, dass die über dem Salzüberschuss stehende Menge Wasser mit dem Salz gesättigt war, dekantierte ich durch den Bleitrichter und Faltenfilter in Bleistutzen und liess über Nacht auskrystallisieren. Das Salz hatte den nämlichen prächtigen Glanz wie das nach der alten Methode durch Lösen von TiO_2 in Flusssäure hergestellte, zeigte aber zuerst an der Sonne und dann im Vakuumexsiccator getrocknet, die unerwartete Eigenschaft, k e i n Krystallwasser zu enthalten, wenigstens ergaben 3 Analysen nach der M a r i g n a c'schen Fällungsmethode bei einer jedesmaligen angewandten Menge von 0,1000 gr K_2TiFl_6 das Resultat:

	Erhaltene Menge TiO_2	Prozente Titan
1.	0,0331 gr	19,88 %
2.	0,0329 „	19,75 %
3.	0,0328 „	19,73 %
	Mittelwert	19,79 %
	Theoretisch für wasserfreies K_2TiFl_6	20,00 %
	„ „ $K_2TiFl_6 + H_2O$	18,60 %

(bei sämtlichen Analysen wurde das Atomgewicht des Titans mit **48,14** eingesetzt.)

Ein später in grösseren Mengen vorgenommener Versuch bei dem luft- und exsiccator-trockenen Salz durch Erhitzen über 100° eine Abgabe von Krystallwasser zu konstatieren, führte zu einem negativen Resultat. Ich erhitzte 10,000 gr K_2TiFl_6 zunächst 4 Stunden lang auf 105°, die Abnahme war unbedeutend, nämlich 0,0026 gr, dann auf 130° während 2 Stunden, die Abnahme war wieder bloss 0,0093 gr.

An dieser Stelle möchte ich auch die Löslichkeitsversuche anfügen, die ich mit meinem reinsten Material, demselben für das der oben erwähnte Titangehalt von 19,79% ermittelt wurde, anstellte. Ich liess durch ein von einem kurzen Kühler umgebenes Rohr in einen kleinen Rundkolben, der eine abgewogene Menge Salz enthielt, aus einer Titrierbürette Wasser zutropfen, bis Lösung eintrat. Der Rundkolben tauchte dabei in siedendes Wasser, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigte. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	Angewandte K_2TiFl_6	Löslich bei 98° nach Zugabe von
1.	1,1862 gr	11,1 ccm Wasser
2.	1,3652 „	12,8 „ „
	Mittel 2,5514 gr	23,9 ccm Wasser
	entsprechend dem Verhältnis	1 : 9,4
	oder der Prozentzahl	10,7

Die Mutterlaugen aus den verschiedenen Krystallisationen gab ich in eine grosse Bleischale zusammen und

dampfte ab, bis sich eine feine Krystallhaut bildete. Das aus ihnen erhaltene Salz verwahrte ich getrennt von dem durch die erste Krystallisation gewonnenen.

Die Mengen reinen Salzes, die ich nach dieser Schmelzmethode herstellte, beliefen sich auf etwas mehr als 1200 gr, aus den Mutterlaugen erhielt ich noch etwa 800 gr.

b) Umschmelzung des Natriummetalls.

Eine zweite Vorbereitung zur eigentlichen Reduktion bildete die Umschmelzung des metallischen Natriums die ich im Ganzen mit etwa 1 kg durchführte. Verwandt wurde in Büchsen trocken verlötetes Natrium, das in etwa faustgrosse Stücke zerschnitten wurde und unter hochsiedendem Paraffinöl in einem geräumigen Eisenlöffel auf offener Flamme geschmolzen wurde. Sobald das Natrium unter dem Oel flüssig geworden war, und die oben aufschwimmenden Verunreinigungen mit einem kleinen Eisenlöffel entfernt waren, wurde das Oel dekantiert, und das Natrium in bereit stehende ölgetränkte Pappdeckelhülsen, die unten geschlossen waren und in einem geräumigen Eisengefäss standen, eingegossen. Der Durchmesser dieser Pappdeckenhülsen war so gewählt, dass er etwas kleiner war als der Durchmesser der später zur Reduktion verwandten Eisenzylinder. Die Hülsen waren bis zu $^1/_2$ m lang. In etwa $^1/_2$ Stunde ist solch ein Natriumcylinder erkaltet und kann nach einigem Walzen unter einem Brett leicht aus der Hülse gestossen werden. Der Natriumzylinder wird mit einem eigens konstruierten Natriummesser in etwa spannenlange Stücke geschnitten und so unter Petroleum aufbewahrt.

III.

Herstellung des amorphen Titans und eines krystallisierten „Aluminides".

a) Einfache Reduktion: Behandeln mit Wasser.

Die so gewonnenen Reaktionsmaterialien K_2TiFl_6 und Natrium wurden nun zur Herstellung des amorphen Titans in folgender Weise verwertet. Ueber einem geräumigen Sandbade wurde auf einem Dreifuss ein Eisencylinder von 70 mm Höhe, 40 mm Durchmesser und $^1/_2$ mm Wandstärke aufgestellt. Derselbe besass einen luftdicht vernieteten Boden und einen gut schliessenden Deckel, durch dessen Mitte ein knieförmig gebogenes Rohr ebenfalls aus Eisen eingenietet war. Dieser Deckel, von einer Stativklammer gehalten, konnte fest gegen die Eisenpatrone gedrückt werden. Durch das Rohr wurde gut getrockneter Wasserstoff in lebhaftem Strome eingeleitet. In der Patrone befand sich ein Gemisch von $2^1/_2$ Teilen völlig trockener K_2TiFl_6 und 1 Teil metallischen Natriums, das in folgender Anordnung hineingebracht wurde. Das Natrium wurde abgetrocknet und mit einem aethergetränkten Tuch solange abgerieben, bis das Metall blank war, dann mit dem auf verschiedene Dicken einstellbaren Natriummesser in Scheiben von 3 bis 5 mm geschnitten, die raschestens in ein verschliessbares Glasgefäss gebracht und gewogen wurden. Dann wurde die $2^1/_2$ fache Menge K_2 Ti Fl_6 abgewogen und nun möglichst schnell abwechselnd eine Scheibe Natrium und dann eine äquivalente Schicht Kaliumtitanfluorid in die Patrone eingefüllt. Ich verwandte

gewöhnlich 20 gr Natrium und 50 gr Kaliumtitanfluorid. Um das Metall und das Salz in noch innigeren Kontakt zu bringen, wurde nach dem Einfüllen ein gut passender Holzcylinder in die Patrone gebracht, und unter einer Schraubenpresse hineingedrückt, so dass die Patrone nur mehr etwa halb voll war. Zu meinen ersten Reduktionen verwandte ich über dem Gemisch noch eine Schutzdecke von etwa 10 mm gut getrocknetem Kalium- und Natriumchlorid, kam aber bald davon ab, da diese Zugabe wenig nützt und das Produckt nur verunreinigt. Sobald die Patrone nun in die oben beschriebene unter dem Abzug aufgestellte Apparatur eingefügt war, wurde zunächst mit Wasserstoff die Luft aus dem ganzen entfernt und die Patrone von unten mit einem Teclubrenner, dessen Schlauch mit Asbestplaten gegen evtl. herausspritzendes Natrium geschützt war, und von der Seite mit einem Gebläse erhitzt. Nach kurzem Erhitzen machte sich im Cylinder ein spontanes Aufglühen bemerkbar, das deutlich die Reaktion anzeigte, und auch noch fortdanerte, wenn man Brenner und Gebläse abdrehte. Sobald die Glut verschwunden war, versuchte man durch kurzes Abstellen des Gasstrommes die Wasserstofflammen, die unter dem Deckel hervorschlugen, zu löschen und liess dann in flottem Wasserstoffstrom erkalten. Da die Reaktion bisweilen so heftig vor sich geht, dass der Deckel gehoben wird oder die Bodennietung undicht wird, so dass das brennende Natrium herausläuft, ist grösste Vorsicht geboten. Nach völligem Erkalten der Patrone habe ich sie bei meinen ersten Reduktionen mögligst rasch in ein 8 bis 10 Liter fassendes Gefäss mit kaltem Wasser geworfen. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion des überschüssigen Natriums auf, meist von lebhaften Explosionen begleitet, die eine Verteilung des schwarzen amorphen Titans in die Flüssigkeit bewirkten. Das Wasser wurde öfters in ein zweites Gefäss abgegossen nnd erneuert. In dem zweiten Gefäss konnte sich das schwarze Pulver in Ruhe absetzen und das Wasser konnte bequem abgegossen werden. Leider machte sich die ent-

standene Natronlauge, wie sich späterhin bei den Analysen zeigte, in unangenehmer Weise dadurch bemerkbar, dass sie mit dem stets vorhandenen unreduzierten Rest von K_2 Ti Fl_6 eine Titansäurefällung hervorrief, die zwar teilweise von dem schwarzen schwereren Metall abschlämmbar war, aber dies doch nicht unerheblich verunreinigte. Das abgenutschte Produkt wird zuerst lange mit kaltem, dann kurz mit warmen Wasser, schliesslich mit Wasser, dem einige ccm Salzsäure zugefügt sind, ausgewaschen, um das Kaliumfluorid, was bei der Reaktion zugleich mit dem Natriumfluorid entstanden war —

$$K_2TiFl_6 + 4\ Na = K_2Fl_2 + 4\ NaFl + Ti$$

zu entfernen. Getrocknet wurde bei ca. 50°. Die Ausbeute an trockuem Titanmetall betrug je nachdem kurz oder lang geschlämmt werden musste, 5 bis 10 gr bei Anwendung 50 gr. K_2 Ti Fl_6. Die auf diesem Wege hergestellten Mengen Titanmetall betrugen etwa 130 gr.

Das Resultat der Analysen, das ich im folgenden Abschnitt geben werde und vor allem die unerwartete Eigenschaft, dass das so erhaltene Material, in Stiftform gebracht, den elektrischen Strom nur äusserst schwach leitete, legte den Gedanken nahe, dass das Wasser, in das das Reduktionsprodukt eingeworfen wurde, die Schuld trage an der Verunreinigung des Metalls, eine Vermutung die um so mehr berechtigt war, als man ja bei der Reaktion des Natriumüberschusses mit dem Wasser mit einer lebhaften lokalen Erhitzung, die ja zumal bei Luftzutritt fortgesetzt selbst zur Entzündung führt, zu rechnen hatte.

b) Doppelte Reduktion: Behandlung mit Alkohol.

Diese unangenehme Nachreaktion suchte ich durch Abänderung des Verfahrens in dreifacher Weise zu vermeiden.

Zunächst setzte ich nach eingetretener Reduktion das Erhitzen mit dem Gebläse noch etwa 5 Minuten in der Absicht fort, den Natriumüberschuss nach Möglichkeit zu

verdampfen; dann brachte ich die erkaltete Patrone nicht in Wasser, sondern in fast absoluten (99,8%igen) Alkohol, in dem die Alkoholatbildung mit dem Natriumüberschuss äusserst ruhig und ohne allzugrosse Erwärmung vor sich ging. Um möglichst wenig Alkohol zu verbrauchen, benützte ich als Aufnahmegefäss ein schmales hohes Becherglas, in dem die Patrone ungefähr handbreit überdeckt war und destillierte den benützten Alkohol nach Beendigung des Versuches von dem Alkokolat ab, um ihn wieder zu verwenden. Das Auswaschen auf der Nutsche wurde ebenso wie bei dem mit Wasser abgeschlämmten Produkt vorgenommen. Die dritte, ebenso wesentliche Aenderung bestand darin, dass ich das einmal reduzierte Produkt einer nochmaligen gleichartigen Behandlung mit Natrium unterzog, wobei ich ein Teil Natrium auf fünf Teile des schwarzen Produktes nahm.

Das so erhaltene doppelt behandelte Material unterschied sich wesentlich von dem zuerst erhaltenen, Die Farbe war erheblich dunkler und gleichmässig tiefschwarz, dann ergab die Analyse eine bedeutend höhere Zahl für Titan und vor allem zeigte sich vollkommene Leitfähigkeit für ektrischen Strom, für meinen Zweck ja eine sehr wichtige Eigenschaft. In Stiftform machte sich schliesslich noch der Unterschied bemerkbar, dass das mit Alkohol behandelte Material eine schwarze schwach glänzende Oberfläche zeigte, während das schlechtere Produkt eine grauschwarze und erheblich rauhere besass, ausserdem in dieser Form weit weniger widerstandsfähig erschien. Der Wert der zweiten Behandlung liegt nach meinem Erachten in der Reduktion von evtl. noch vorhandenem Kaliumtitanfluorid ebenso wie in der Möglichkeit der Reduktion von evtl. anwesenden TiO_2 zu TiO und anderen sauerstoffärmeren Oxyden, eine Möglichkeit, die ja nach den Versuchen von der Pfordten's[1]) gegeben ist.

Dabei stütze ich mich auf das Ergebnis der Analysen die ich in Abschnitt IV. mitteilen werde. Ich erhielt von

[1]) Ber. 22, 2072.

dem allerdings lang und sehr sorgfälltig abgeschlämmten Produkt nach dieser doppelten Reduktionsmethode, trotzdem ich eine annähernd gleiche Menge Kaliumtitanfluorid verarbeitete, nur halb so viel amorphes Metall wie nach der zuerst angewandten einfachen Methode (70 gr). Diese Menge genügte nun zwar zur Herstellung von 4 Stiften für die Schmelzung, immerhin aber wäre ich, um genügend Metall für die Schmelze zu bekommen, gezwungen gewesen da mein Vorrat an reinem Kaliumtitanfluorid erschöpft war, wieder zur Aufschliessung und Verarbeitung weiterer Mengen Rutils zu schreiten. Es bedeutete für mich daher eine grosse Zeit- und Arbeitsersparnis, als ich erfuhr, dass in der Technik ein amorphes Titanmetallpräparat erhältlich sei, dass wie die im folgenden Abschnitt gegebene Analyse zeigt, verhältnismässig rein ist, und das vor allem auch die nötige Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit besass. Diese war sogar bei dem technischen Material merkwürdigerweise grösser als bei dem von mir dargestellten, obwohl das meine einen höheren Gehalt an Titanmetall analytisch ergab. Ich bezog von diesem Material 250 gr, wovon ich etwa die Hälfte der geplanten Verwendung zuführte.

c) Krystallisierte Titanaluminiumverbindungen. („Aluminide")

Durch diese Beschaffung technisch hergestellten Materials war es mir ermöglicht, die aus den Mutterlaugen krystallisierten noch vorhandenen Bestände an nicht völlig reinem Titanfluorid zu einem anderen Zweck mit Nutzen zu verwenden. Ich benützte sie nämlich dazu, den schon erwähnten Krystallisationsversuchen Wöhlers mit Aluminium (s. S. 5) nachzugehen und erhielt dabei, obwohl ich verschieden von Wöhler vorging, eine mit seiner im allgemeinen übereinstimmenden Verbindung. Destomehr ist es zu verwundern, das Manchot und Richter, deren Veröffentlichungen[1]) mir erst nach dem Gelingen meines Versuches bekannt wurden, trotzdem sie beinahe die gleiche

[1]) Ann. 1907. 357, 140. und Zentralbl. 1908 I. 211.

Versuchsanordnung anwandten, wie sie meinem Versuch zu Grunde lag, doch eine von Wöhlers und meiner Verbindung in Zusammensetzung (Al_3Ti statt $Al_3 Ti_2$) und spez. Gew. (5,5 statt 3,3) so wesentlich verschiedene Verbindung erhalten haben.

Den Zweck, zu dem ich dieses „Aluminid" herstellte, habe ich schon genannt, die Herstellung geschmolzenen Titans unter Abdestillation des Aluminiums.

Ich verfuhr in folgender Weise:

Bei dem Wöhlerschen Versuch, in dem 10 Teile Titandioxyd, 3 Teile Kryolith, 30 Teile eines Gemenges von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und 5 Teile Aluminium zur Verwendung kommen, handelt es sich zweifelsohne primär um die Bildung des Kaliumtitanfluorids. Ich verwandte direkt dieses letztere Salz, das ich gut trocknete und in einer Menge von 100 bis 150 gr in einen ca. 20 cm hohen Graphittiegel brachte, der im Windofen in Coaks eingebettet und mit Deckel versehen bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt wurde. Ein weiteres Erhitzen lässt eine merkliche Verdampfung auftreten. Nun wurden auf 100 gr Salz 140 gr reines Barrenaluminium langsam in walnussgrossen Stücken mit einer Zange eingetragen. Sobald das Aluminium schmilzt, tritt eine den ganzen Tiegel in helle Weissglut und das flüssige Salz in lebhaftes Brodeln versetzende Reduktionsreaktion ein, die einige Minuten anhält. Dabei ist es ratsam, den Tiegelinhalt durch rasches Eintauchen einer gebogenen Eisenstange etwas umzurühren. Nachdem alles Aluminium eingetragen und die Reaktion beendet ist, wird die Luftzufuhr zum Ofen abgestellt, der Tiegel zugedeckt und im Ofen erkalten gelassen. Dann wird die Masse herausgeschlagen, evtl. unter Zetrümmerung des Tiegels.

Sie erscheint als schwarzer Klumpen, in den oberen Teilen schlackig und teilweise mit unzersetztem Kaliumtitanfluorid durchsetzt, in den unteren der Form des Tiegels entsprechend gewölbten Teilen deutlich metallisch und von einer solchen Härte, dass ein guter Werkzeugstahl, mit

dem ich auf der Drehbank den Regelus abzudrehen versuchte, glatt abgeschliffen wurde. Die amorphen Partien, wurden so gut es ging, mit dem Hammer entfernt, in kochendem Wasser das anhaftende Kaliumtitanfluorid gelöst, wobei ein deutlich auftretender Acetylen- bezw. Kohlenwasserstoffgeruch andeutete, dass der Kohlenstoff des Graphittiegels nicht ohne Einwirkung auf die Metallmasse geblieben war Diese wurde nun bei meinen ersten Reduktionen gemäss der Vorschrift Wöhlers in Natronlauge 1:3 eingeworfen, in dem sich das überschüssige Aluminium unter oftmaligem Erneuern und Erwärmen der Lauge in 12 bis 15 Stunden löst. Bei den späteren Versuchen verwandte ich mit besserem Erfolge an Stelle der Natronlauge eine 10 bis 15%ige Salzsäure, die in etwa der gleichen Zeit die Lösung bewerkstelligte, aber nicht wie die Lauge durch Reaktion mit dem Kaliumtitanfluoridrest d. h. Fällung des Titans als $Ti(OH)_4$, das Produkt verunreinigt. Dieses selbst, gründlich ausgewaschen und durch Abschlämmen mit Wasser von den leichteren amorphen Verunreinigungen befreit, stellt ein schön silberglänzendes Produkt von Krystallblättchen quadratischen Systems dar, welche einen Durchmesser bis zu 3 mm hatten, während ihre Dicke maximal etwa 0,2 mm betrug. Der Durchmesser der Mehrzahl der Krystalle war 0,5 bis 1,0 mm; dazwischen fanden sich bis zu 0,5 mm grosse, schwarze amorphe Verunreinigungen, deren Menge ich durch Aussuchen aus einer abgewogenen Menge des Aluminides zu 12% bestimmte und für die kolorimetrisch ein Titangehalt von 29,9% festgestellt wurde (Angewandt 0,0654 gr, abgelesen 7,5). Zum Zweck der Analyse und der Verbrennungen wurde eine Menge Krystalle reserviert, die mit Hilfe eines Spatels sorgfältig von jeder Verunreigung befreit war; für die spez. Gewichts-Bestimmung wurde eine Anzahl grösserer Krystalle verwendet, die auf einem Sieb von den kleineren und den Verunreinigungen getrennt worden war. Auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung werde ich bei Angabe der

Analysen näher eingehen, an dieser Stelle möchte ich nur die Eigenschaften nennen, die von den für die Wöhlersche Verbindung angegebenen abweichen. Zunächst vermisste ich beim Lösen des Regulus in Natronlauge das „tombackfarbene" Aussehen, das beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure in eine helle Stahlfarbe umschlagen soll. Dann konnte ich die Löslichkeit der Verbindung auch in konzentrierter Salzsäure nicht konstatieren; ebensowenig eine Einwirkung durch konzentrierte Salpetersäure oder Königswasser. Von einer beobachteten amorphen Verunreinigung seiner Substanz erwähnt Wöhler nichts, allerdings hat er Tontiegel statt Graphittiegel verwendet. Diese letzteren stellen zweifelsohne die Ursache der erhaltenen Verunreinigung dar, indem es sich um ein kohlenstoffhaltiges, verschieden zusammengesetztes Oxydul handelt, für das ja nach den Versuchen v. d. Pfordtens[1]) und Winklers[2]) die Bildungsmöglichkeit gegeben ist.

Dem Aluminid kommt nach dem Ergebnis der Analysen (53,72% Titan, 45,17% Aluminium) die Formel Al_3Ti_2 (berechnet 54,20% Titan, 45,80% Aluminium) zu. Die davon zu meinen Zwecken verwandten Mengen haben etwa 40—50 gr betragen.

Nachdem mir die Veröffentlichung Manchots und Richters[3]) bekannt war, versuchte ich nach ihren Angaben die von ihnen dargestellte Verbindung, für die sie die Formel Al_3Ti mit Analysen angeben, darzustellen. Ich erhielt jedoch, obwohl ich mich genau an die Angaben der Verfasser hielt,*) ein zweites Aluminid, das sich im Aeussern zwar ziemlich, der Zusammensetzung und dem spez. Gewicht nach nur wenig von dem Wöhler'schen entfernt, jedenfalls aber deutlich von dem von Manchot und Richter gefundenen Körper verschieden ist, zumal im spez. Gewicht

[1]) Ber. 22, 2072.

[2]) Ber. 23, 2660.

[3]) Ann. d. Chem. 357. 140. 1907. und Zentralbl, 1908. I. 211.

*) 45,5 gr Aluminium mit 24 gr Kaliumtitanfluorid 3/4 Stunden zusammengeschmolzen, Behandeln des Regulus mit n-Natronlauge

(3,448 statt 5,5) und im Verhalten gegen Säuren. Der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber dem Wöhler'schen Aluminid besteht in der Hauptsache in einem doppelt so grossen Siliciumgehalt (2,55% statt 1,31%). Es ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass das von mir nach den Angaben der Genannten erhaltene Aluminid identisch ist mit dem von Wöhler Ann. 115, 102, beschriebenen. Es ist dies eine bei höherer Temperatur als das erste Al_3Ti_2 erhaltene Verbindung, die einen höheren Siliciumgehalt aufweist, (— Wöhler gibt auch hievon keine Analysen an —) allerdings von einem spez. Gewicht von 2,7, welche Zahl ja immer noch ziemlich von der von mir ermittelten (3,448) abweicht. Das Nähere folgt bei den Analysen.

IV.

Untersuchung der erhaltenen Materialien.

A. Allgemeines über die Art der analytischen Untersuchungen.

Bevor ich mich an die Angabe der analytischen Untersuchungsergebnisse begebe, muss ich für die verschiedenen Arten der Untersuchung — gravimetrisch, titrimetrisch und kolorimetrisch — jeweils eine ausführlichere Beschreibung des von mir eingeschlagenen Analysengangs bezw. der Trennungsmethoden, dann der angewandten Apparatur vorangehen lassen.

a) Gravimetrische Bestimmungen.

Eine gravimetrische Bestimmung des metallischen Titans, selbst bei den reinsten geschmolzenen Materialien, die ich später erhielt, mittels Verglühen im Sauerstoffstrom und Wägung ist deshalb ausgeschlossen, weil selbst bei Anwendung der Gebläsetemperatur eine völlig gewichtskonstante Verbrennung zu TiO_2 niemals eintritt. Für meine verschiedenen Produkte fand ich nach dem Verglühen an der Luft und im Sauerstoffstrom Zahlen, die teilweise nur die Hälfte, im günstigsten Falle $^7/_8$ des für

TiO_2 berechneten Sauerstoffgehaltes (39,93%) ausmachten. Bei der Berechnung war selbstverständlich auch das Verhalten der Verunreinigungen zu berücksichtigen. Nur die Verbrennung in der Sauerstoffbombe bei 25 und mehr Atm. Sauerstoffdruck und elektrische Zündung durch Eisendraht, wie sie zur Bestimmung der Verbrennungswärme erfolgte, lieferte dem TiO_2 entsprechende Zahlen. Dabei musste natürlich die durch den Eisendraht hineingekommene Menge Fe_2O_3 bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Handelte es sich um die Bestimmung des Titans in einem Material, das zwar Eisen, aber kein Aluminium neben dem Titan enthielt, so schlug ich folgenden Weg ein: Die im Platintiegel abgewogene getrocknete Menge des Metalls wurde auf dem Gebläse zum Verglühen gebracht. Dies geschieht meist schon nach kurzem Erhitzen plötzlich und geht mit glänzender Feuererscheinung, zumal bei den Aluminiden, durch die ganze Substanz. Zur Ermittlung des aufgenommenen Sauerstoffs liess ich nach etwa 1¼stündigem Glühen auf dem Gebläse erkalten und führte vor der weiteren Behandlung eine Wägung aus. Dann gab ich, um die entstandene Titansauerstoffverbindung bezw. das Gemisch verschiedener solcher in Lösung zu bringen, die etwa 10fache Menge Kaliumbisulfats zu und brachte dies in dem bedeckten Platintiegel zum Schmelzen, diesmal auf einem gut regulierbaren Teclubrenner, wobei darauf zu achten ist, dass nicht bei zu hohem Steigen der Temperatur durch plötzlich auftretendes Schäumen der Inhalt übersteigt. Die Schmelze selbst ist nach 3 bis 5 Minuten völlig klar und zeigt in der Hitze, auch wenn kein Eisen vorhanden ist, einen satten, gelben Ton, der beim Erkalten völlig verschwindet. Die Schmelze ist dann auch bei grossem Eisengehalt rein weiss. Der Tiegel mit Schmelze kam dann (meist über Nacht) in ein Becherglas mit etwa 100 ccm Schwefelsäure 1:3 bis 1:5, in der in etwa 3 bis 5 Stunden vollkommen klare Lösung für den Fall eintritt, dass keine Kieselsäure anwesend ist. Ist solche vorhanden, so scheidet sie sich

ab, allerdings meist ziemlich mit Titandioxyd verunreinigt. Ich habe in fast allen Fällen für diese Kieselsäure nur rektifizierte Werte angegeben, d. h. die Werte, die sich durch den Verlust im Bleitopf als Werte für reine SiO_2 charakterisieren. Die mit abgeschiedene Menge TiO_2 (öfters 5 bis 10 mg, leicht nachzuweisen durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Zugabe einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung) wurde natürlich zum Titanniederschlag zugerechnet. Auch mit reinem Wasser lässt sich eine Lösung der Schmelze bewerkstelligen, doch dauerte diese wesentlich länger (2 bis 3 Tage). Dabei muss aber jede Erwärmung vermieden werden, da sonst der Kaliumbisulfatüberschuss eine Fällung von Metatitansäure veranlassen würde, die bei Gegenwert von genügend viel Säure, selbst auch beim Kochen nicht eintritt. Die Fällung des Titans wurde dann meist so ausgeführt, dass die kalte Lösung mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit nahezu völlig neutralisiert, dann zum Kochen erhitzt und darin einige Zeit erhalten wurde, wobei evtl. je nach der Säurekonzentration eine Fällung als Metatitansäure bereits eintrat und schliesslich unter tropfenweisem Zusatz wieder von konzentriertem Ammoniak alles Titan als Orthotitansäure gefällt wurde.

Der so erhaltene Niederschlag, gleichviel ob heiss oder kalt, lässt sich, zumal mit angesetztem Rohr vorzüglich filtrieren. Es wird mit lauwarmem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, bis zum Versagen der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Nach dem Glühen zeigt das .Titanoxyd je nach dem Eisengehalt weisse bis hellgelbe Farbe. Die reinsten Produkte von TiO_2, die ich zu den kolorimetrischen Bestimmungen herstellte, sonderbarer Weise einen auch in der Hitze sichtbaren deutlichen Stich ins Graue. Nach dem zweiten Glühen auf dem Gebläse (erstes Glühen etwa 20 Minuten, zweites Glühen etwa 10 Minuten) waren die meisten der Titandioxydniederschläge gewichtskonstant. Steigt der Eisengehalt eines Titanniederschlages über 4%, so nähert

sich Farbe und Aussehen sehr dem eines angeschlagenen Rutilkrystalls. Auch die Titandioxydprodukte, die ich durch Verbrennung des elementaren Titans in der Sauerstoffbombe direkt erhielt, die durch den eisernen Zünddraht im Eisengehalt meist über die Zahl von 4% gebracht waren, ähnelten, zumal im Bruch, ungemein dem natürlichen Rutil, dessen Entstehungsbedingungen sie ja auch, jedenfalls sicher in Bezug auf die Temperatur, nahe kommen. Sie waren deutlich in glattem Fluss geschmolzen, hatten teilweise sogar den Ton des Verbrennungsschälchens mit angeschmolzen, und zeigten im Innern neben der dunkelrotbraunen Farbe auch die krystallinische Struktur des angeschlagenen Rutils.

Die frisch gefällte Orthotitansäure ist in Schwefelsäure 1 : 3 in der Hitze äusserst leicht löslich, das geglühte TiO_2 dagegen, selbst bei der günstigsten Säurekonzentration — zwei Teile Schwefelsäure zu ein Teil Wasser — nur sehr schwer.

Ich ziehe in allen Fällen, wo es sich um die Lösung von Titan handelt, die Bisulfatschmelze vor. Vor allem aber bin ich von der üblichen Methode der Trennung von Titan, Eisen und Aluminium von Gooch[1]) abgekommen. Gooch benützt das Prinzip, dass Eisen in weinsaurer Lösung, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, beim Neutralisieren mit Ammoniak als Sulfid ausfällt, während Titan und Aluminium in Lösung bleiben. Das Filtrat säuert er an, verjagt durch Kochen den Schwefelwasserstoff und gibt Permanganatlösung zu, bis alle Weinsäure zerstört ist. Nachdem der Permanganatüberschuss mit einem Ammonbisulfatüberschuss zurückgenommen ist, ferner der Ueberschuss an schwefeliger Säure verkocht ist, kann an die Trennung von Aluminium und Titan gegangen werden. Diese führt Gooch wie folgt aus: Er versetzt die Lösung mit soviel Essigsäure, dass 7 bis 11 Volumprozente Essigsäurehydrat vorhanden sind und dann mit einer genügenden Menge Natriumacetat, um alle stärkeren Säuren an

[1]) Zeitschrift f. anal. Chemie 1887, 26, 242.

Natrium zu binden. Wie hoch dabei die Prozentzahl der freien Essigsäure steigt, die durch diese Umsetzung des Natriumacetats mit den Mineralsäuren (— es handelt sich wohl stets um Schwefelsäure —) entsteht, gibt Gooch nicht an. Jedenfalls ist durch die hervorgerufene Umsetzung, deren Umfang ja gänzlich der anwesenden Menge freier Säure entspricht, die angegebene Zahl von 7 bis 11% (Essigsäurehydrat) illusorisch. In der rasch zum Sieden erhitzten und kurze Zeit im Sieden erhaltenen Flüssigkeit fällt sodann ein Niederschlag von Metatitansäure aus, während das Aluminium in Lösung bleibt. Der erhaltene Niederschlag muss jedoch, um vom mitgerissenen Alumium vollkommen befreit zu werden, nochmals mit Soda geschmolzen, in Wasser gelöst und das evtl. unlösliche wiederum mit Soda geschmolzen und mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden. Die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, ein evtl. dabei auftretender Niederschlag mit 2,5%iger Schwefelsäure gelöst. Nun wird das erste Verfahren mit der 7 bis 11%igen Essigsäure wiederholt.

Ich führte diese umständliche analytische Methode zweimal mit nicht sonderlich übereinstimmenden Resultaten durch. Die Schwiergkeit des Verfahrens, zumal auch die grosse Menge Flüssigkeit, die man erhält, bringt natürlich eine grosse Fehlerquelle herein.

Ich schlug folgende Wege ein, um diesen Nachteilen zu entgehen:

Zunächst bestimmte ich in allen Fällen das Eisen für sich durch besondere Analysen und sodann die Summe von Eisen bezw. Aluminium und Titan zusammen. Die saure Lösung der Schmelze wurde bei einer angewandten Menge von 0,1000 gr des Titanproduktes mit 2 gr Weinsäure versetzt, auf 60° erwärmt, und mit Ammoniak fast neutralisiert. Dann wurde 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und nun vollständig neutralisiert, sodass das schwarze Eisensulfid ausfällt. Es wird nun rasch durch ein grosses Filter filtriert, kurz mit schwefelammonhaltigem

Wasser ausgewaschen, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und in der üblichen Weise weiter behandelt.

In besonderer Analyse wird dann das Titan und Aluminium getrennt und zwar lassen sich dabei zwei Verfahren mit gutem Erfolg einschlagen.

Das eine stellt eine Abänderung des Gooch'schen Verfahrens dar: Titan, Aluminium und Eisen werden zusammen mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird dann entweder aus dem Trichter in ein kalibriertes Gefäss gespült oder mit dem Filter (quantitatives!) hineingegeben, mit einer gemessenen Menge Wassers von etwa 100 bis 150 ccm Wasser aufgekocht und dann heiss mit soviel Essigsäure versetzt, dass der Volumprozentgehalt 15% beträgt. So wird das Ganze auf einem Wasserbad $^1/_2$ Stunde erwärmt und der gebliebene Titanniederschlag durch ein Filter mit angesetztem Schlangenrohr filtriert, und mit 15%iger warmer Essigsäure ausgewaschen. Im Filtrat ist das $Al(OH)_3$ und das Eisen gelöst und kann nach Neutralisation in der üblichen Weise bestimmt werden. Das Fe_2O_3 muss in diesem Falle vom Al_2O_3 abgezogen werden.

Die andere Methode, die noch genauere und raschere Resultate liefert, ist im Laboratorium unserer Hochschule erstmals ausgeführt worden und wird demnächst eine ausführlichere Veröffentlichung erfahren. Sie beruht auf der Trennung von Aluminium und Titan durch Schmelze mit gleichen Gewichtsteilen Soda und Borax. Das Gemisch der Oxyde, sei es nun durch Verglühen des verunreinigten Metalles oder eines Aluminides, oder als geglühter Niederschlag in der Analyse erhalten worden, wird im Platintiegel zunächst mit der 20 bis 25fachen Menge eines gleichteiligen Gemisches von Soda und Borax mit dem Gebläse geschmolzen. Wenn der Fluss klar ist, wird noch einmal eine halb so grosse Menge des Gemisches zugesetzt und wenn auch diese geschmolzen ist, erkalten gelassen. Die Schmelze ist glasartig durchsichtig und zeigt meist einen Stich ins blaugrüne. Sie wird mit dem Tiegel in kaltes reines Wasser geworfen, in dem sich der Tiegelinhalt in

ca. 24 Stunden bis auf das in leicht filtrierbarer Form abgeschiedene Titan löst. Das Aluminium ist quantitativ als Aluminat in Lösung und kann im Filtrat nach vorsichtigem Ansäuern und nachfolgender Neutralisation mit Ammoniak in der gewohnten Weise gefällt werden. Das Fe_2O_3 ist diesmal natürlich beim TiO_2 und muss hievon in Abzug gebracht werden. Absolut sichere Zahlen lassen sich bei Wiederholung des Verfahrens erzielen. Die Schmelze kann diesenfalls sogar in der Hitze in wenigen Minuten gelöst werden. Sollte es sich neben der Bestimmung von Titan und Aluminium auch um die von Silicium handeln, so hat die Trennung der Kieselsäure von Titan und Aluminium in der Weise stattzufinden, dass das verglühte Metall vor der Schmelze mit Bisufat bezw. Soda und Borax mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, in den Bleitopf gebracht wird und die Kieselsäure in der üblichen Weise verjagt wird. Nach Abrauchen der Schwefelsäure ist das Titan und das Aluminium der weiteren Analyse zugängig.

In den meisten Fällen fand ich nach dieser zweiten Methode die Resultate für Titan und Aluminium etwas höher als nach der ersten Methode, welche der von Gooch angegebenen ähnlich ist. Immerhin sind die Zahlen für die Verhältnisse des Titans, das ja analytisch überall Schwierigkeiten bietet, recht gut.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Während des Verlaufes meiner Arbeit — Mitte des Jahres 1908 — erschien die Veröffentlichung einer neuausgearbeiteten titrimetrischen Methode zur Bestimmung von Titan.[1]) Die Titanverbindung wird in schwefelsaurer Lösung in einen 100 ccm Kolben gegeben und eine bestimmte Menge Zink zugefügt, dessen Eisengehalt bekannt ist. Dann wird die Lösung so verdünnt, dass sie 10% konzentrierte Schwefelsäure enthält; in einer Wasserstoffatmosphäre wird sodann unter Aufsatz eines Scheidetrichters

[1]) Newton, Zeitsch. f. anorg. Chem. 57.278.

erwärmt, bis alles Zink gelöst ist. Nach Abkühlung wird durch den Scheidetrichter ein Ueberschuss von Ferrisulfat und kaltem Wasser zugeführt, bis der Kolben zum Hals gefüllt ist, Sodann wird in einen Literkolben übergegossen und mit $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung titriert. Die Umsetzung des dreiwertigen Titansalzes mit dem dreiwertigen Eisensalz hat dabei nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2\ Ti(SO_4)_2 + 2\ FeSO_4$$

Das entstehende Ferrosalz wird durch Titration ermittelt. Das Verfahren lässt sich mit vorzüglichen Erfolgen anwenden. Ich variierte es für meine Zwecke in der folgenden Weise:

Ich brachte in Brennerhöhe einen Jenenser Rundkolben zu 250 ccm an, in dem sich für alle Titrationen eine abgewogene Menge von 2,0 gr Zinkpulver befand.*)

Dieser Rundkolben war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, in den ein Tropftrichter mit 200 ccm Inhalt und ein bloss bis durch den Stopfen reichendes Einleitungsrohr für Wasserstoff steckten. Zunächst wurde nun das ganze unter Oeffnung des Tropftrichterhahnes mit schwefelwasserstoffreiem Wasserstoff gefüllt, dann der Hahn geschlossen und in den Tropftrichter die mit etwas 10%iger Schwefelsäure versetzte Lösung der Titanschmelze eingefüllt und mit 10%iger Schwefelsäure hineingespült. Dann wurde beim Wasserstoffeinleitungsrohr der Schlauch entfernt, und nun die saure Titanlösung auf das Zink im Rundkolben fliessen gelassen. Sobald alles eingelaufen und mit 10%iger Schwefelsäure nachgespült worden war, wurde bei zweckmässig weit geöffnetem Hahn des Tropftrichters wieder Wasserstoff durchgeleitet. Das Zink reagierte sogleich leb-

* Für diese Menge Zink hatte ich die zur Oxydation des enthaltenen Eisens nötige Menge $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lösung zu 0,2 ccm ermittelt. Diese brachte ich bei jeder Ablesung sofort in Abzug, desgleichen ist mit den Zahlen, die ich bei den titrimetrischen Resultaten vorlegen werde, bereits der Faktor der hergestellten $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lösung (0,9247) berücksichtigt.

haft und alsbald wurde die zart violette Farbe des dreiwertigen Titansalzes sichtbar. Sobald die Reaktion nachliess, wurde erwärmt bis die Lösung klar war unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff. Dann wurde der Schlauch geschlossen, desgleichen der Hahn des Tropftrichters, sobald aller Dampf entwichen war. In den Tropftrichter liess man sodann 25 ccm einer oxydulsalzfreien, schwefelsäurehaltigen Ferrisulfatlösung 1 : 10 einfliessen, die, sobald das Ganze erkaltet war, durch den äusseren Luftdruck beim Oeffnen des Hahnes hineingedrückt wurde. Ein Nachdringen von Luft kann vermieden werden, indem man luftfreies kaltes Wasser in den Tropftrichter nachgiesst. Man lässt einige Zeit stehen und giesst dann den Kolbeninhalt in ein geräumiges Becherglas, spült aus und titriert möglichst rasch mit $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung. Die abgelesene und korrigierte Zahl der ccm multipliziert mit 8 ergibt bei der von mir angewandten Menge von 0,1000 gr des Titanpräparates direkt die Prozente TiO_2.

Das Newton'sche Verfahren zeichnet sich durch grosse Exaktheit und Uebereinstimmung in den Resultaten aus.

c) Kolorimetrische Bestimmung.

Noch rascher, wenn auch weniger genau, lässt sich der Titangehalt auf dem schon länger beschrittenen Wege der Kolorimetrie ermitteln. Zunächst einiges über die einschlägige Literatur und über die neueren Einwände, die diesem Verfahren gemacht wurden. Die Gelb- bis Orangefärbung der Titanoxydsalzlösung durch Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung der Uebertitansäure, die diesem kolorimetrischen Verfahren zu Grunde liegt, ist seit den Arbeiten Schöns 1870[1]) bekannt. Die Reaktion ist nach Weller[2]) so empfindlich, dass 1 ccm Titanisulfatlösung bei einem Gehalt von 0,1 mg TiO_2 noch deutlich hellgelb wird.

[1]) Ztschr. f. anal. Chem, 41, 330.
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. 23, 410.

Hillebrand[1]) und J. Crookes[2]) warnten vor der Anwendung fluorhaltigen Wasserstoffsuperoxyds, da dies die Reaktion abschwächt, event. ganz verhindert. Sind diese Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet, so stellt sich nach Dunnington[3]) eine weitere Schwierigkeit dadurch ein, dass beim Lösen der Kaliumbisulfatschmelze in reinem Wasser oder in zu wenig Säure (sobald also die Möglichkeit der Bildung von Metatitansäure gegeben ist*) zu niedrige Resultate erhalten werden.

Eine mir vorliegende Dissertation (Faber, Berlin 1906 »Zur Kenntnis des sechswertigen Titans«) will diese Eigenschaft der Bildung basischer Sulfate bei der Bisulfatschmelze zuschreiben, eine Erklärung, der ich, wenigstens unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen, nicht beipflichten kann. Die beiden letztgenannten Autoren sehen eine bequeme Möglichkeit, diesen Fehler zu umgehen, in dem genügenden Zusatz freier Schwefelsäure zu dem Wasser, in das die Schmelze eingeworfen wird. Dunnington gibt als zulässiges Mindestmass 5% Schwefelsäure an. Ich konnte indessen durch Vergleichsversuche feststellen, dass auch über dieser Grenze ein grösserer oder geringerer Zusatz von Schwefelsäure ohne ändernden Einfluss bleibt. Ich verwandte stets eine 20%ige Säure zum Lösen der Schmelze und zum Auffüllen der Lösung auf das für alle kolorimetrischen Messungen einheitlich durchgeführte Verdünnungsmass von 250 ccm. Im Uebrigen ging ich in folgender Weise vor:

Zunächst galt es, völlig reine TiO_2 herzustellen (ein aus der Technik bezogenes »TiO_2 puriss.« enthielt 6% Siliciumdioxyd!) Ich nahm eine Menge von etwa 25 gr

---

[1]) Journal of the Amer. Chem. Soc. 17, 718.

[2]) Select. Methods 2. Aufl.

[3]) Crookes Select. Methods 3. Aufl. 1894.

*) Dunnington nimmt dabei an, dass bei der Lösung der Schmelze in Wasser durch die freie Schwefelsäure genügend Wärme entwickelt wird, um einen Teil der Orthotitansäure in Metatitansäure umzuwandeln, die, wenn sie auch in Lösung bleibt, doch durch die Wasserstoffsuperoxydreaktion nicht angezeigt wird.

Kaliumtitanfluorid aus der reinsten Krystallisation und führte in der wässrigen Lösung unter Zusatz von einigen ccm Essigsäure die Fällung von Metatitansäure aus. Diese trocknete ich und glühte sie auf dem Gebläse. Die erhaltene TiO_2 wurde mit Kaliumbisulfatschmelze gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt, der frisch gefällte Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen in Schwefelsäure 1 : 3 auf dem Filter gelöst und abermals mit Ammoniak gefällt. Der so erhaltene Niederschlag von Titanhydroxyd zeigte nach scharfem Glühen einen deutlichen Stich ins Graue, der nach abermaligem einstündigem Glühen etwas schwächer wurde. Von der erhaltenen Menge wurden zur Kontrolle 0,5000 gr abgewogen, gelöst und wieder gefällt. Es ergab sich die Zahl 0,5004 gr, in einem zweiten Fall bei einer angewandten Menge von 0,1000 gr eine solche von 0,1003 gr. Weiterhin ergab für dieses reinste TiO_2 die Kolorimetrie:

	Angewandt	Abgelesen	Prozente Titan.
1.	0,1000 gr	$\left\{\begin{matrix}23,0\\23,0\end{matrix}\right\}$ 23,0	60,10 %
			Theoretisch für TiO_2 60,07 % Titan

und die Titrimetrie:

	Angewandt	Abgelesene ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lsg.	Prozente Titandioxyd
1.	0,1000 gr	12,6 ccm	100,8 %
2.	0,1000 gr	12,5 ccm	100,0 %
		Mittel	100,4 %

Weitere 2 Portionen zu je 0,1000 gr wurden zur Herstellung einer absolut reinen Standardlösung nach der Schmelze in 20%iger Schwefelsäure gelöst. Dann wurde um eine ganz reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu bekommen, eine Auflösung von 10 gr reinsten Kaliumpercarbonats in Wasser hergestellt, (welches Salz mit dem Wasser bekanntlich unter H_2O_2 Bildung reagiert: $2\ H_2O + K_2C_2O_6 = 2\ HKCO_3 + H_2O_2$). Von dieser Lösung wurden sodann gleiche Teile auf beide Portionen gegeben,

und die durch den Wasserzusatz verdünnten Lösungen wieder durch Zugabe stärkerer Schwefelsäurelösung auf 20% Säuregehalt gebracht. Dann wurde mit 20%iger Säure auf 250 ccm in einem Messkolben aufgefüllt und ordentlich durchgeschüttelt. Die Lösung war, im Messkolben betrachtet, intensiv gelbrot in Durch- und Aufsicht. Die Beobachtung Wellers (l. c.), dass die kolorimetrische Bestimmung bessere Resultate bei verdünnteren hellgelben Lösungen gebe, da die Vergleichung derselben im kolorimetrischen Apparat sich genauer bewerkstelligen liesse, kann ich nicht bestätigen, allerdings mag auch die individuelle Beobachtungsfähigkeit verschiedener Augen für Erkennung von Farbennuancen dabei eine Rolle spielen. Das Kolorimeter, das ich benützte, war das von Heele-Gallenkamp mit verschiebbarem Keiltrog und Prozentskala von 1 bis 100. Die beiden Tröge, bei denen der feststehende ebenso breit ist als der Keiltrog an der Stelle, bei der die Skala die Zahl 100 zeigt, mit den hergestellten Lösungen wechselweise gefüllt, ergaben bei allen Ablesungen die Zahl von 100,0 bezw. kaum abweichende Werte.

Von den Lichtarten, die ich für die Verwendung zur Kolorimetrie ausprobierte, — Tageslicht, Edison-Glühlampe, Metallfadenlampe, Quecksilberlampe, Gasschnittbrenner und Gasglühlicht — eignete sich am besten das letztere dann, wenn man zwischen Lampe und Kolorimeter einen durchscheinenden Papierschirm anbrachte. Die Ablesungen müssen möglichst rasch geschehen, da sonst die Farbenempfindung des Auges eine sehr wechselnde ist. Ich stellte gewöhnlich für eine Analysenflüssigkeit 2 bis 3 Ablesungen an, indem ich dazwischen immer den Trog für die Analysenflüssigkeit, der etwa 10 ccm fasste, mit dieser selbst, die ja in einer Menge von 250 ccm zur Verfügung stand, ausspülte. Das Einfüllen geschah mit Hilfe einer Pipette. Bei der Ablesung selbst ist jede andere Art von Licht als das genannte fernzuhalten und ist es ratsam, auch den verdunkelten Raum nicht zu verlassen, um die Wirkung des Tageslichts auf das Auge auszuschalten. Um die

Genauigkeit der Skala zu prüfen, wurde aus einer der Lösungen eine Menge von 10 ccm herausgenommen und mit 10 ccm 20%iger Schwefelsäure verdünnt. Es wurde die Zahl 50,0*) abgelesen. Nachdem ich mich in dieser Weise der Genauigkeit der Methode versichert hatte, stellte ich mir als eigentliche Vergleichsflüssigkeit, die ich dann für die Analysen benutzte, eine noch stärkere Lösung her, für die ich nicht das teuere, aus $K_2C_2O_6$ hergestellte Wasserstoffsuperoxyd, sondern das billigere 10 Volumprozentige des Handels benutzte. Dieses setzte ich in einer Menge von jedesmal 25 ccm zu. Für die Analysenflüssigkeit ermittelte ich als Faktor zur direkten Ausrechnung der Prozente des Titangehalts für eine angewandte Menge von 0,1000 gr (und unter Auffüllen der Lösung**) auf 250 ccm unter Zusatz von 25 ccm der technischen H_2O_2 Lösung) die Zahl 2,612 mit deren Hilfe ich mir für jede abgelesene ganze Prozentzahl am Kolorimeter eine Tabelle anfertigte, die mir direkt die Prozente des Titangehaltes angab. Diese Zahl war erhalten durch Vergleichung der stärkeren Lösung, von der ich mir gleich 1 Liter herstellte, mit der reinen Ausgangslösung, wobei ich die in 3 Ablesungen konstante Zahl 23,0 ermittelte. Also: Faktor der stärkeren Lösung =

$$= \frac{\text{Titangehalt der reinen Lösung in \%}}{\text{abgelesene Zahl}} = 60{,}07 : 23{,}0 = \mathbf{2{,}612}.$$

Die kolorimetrische Bestimmung eines Titangehaltes kann, wenn man die Schmelze bei der Lösung sich selber überlässt, in einem halben Tag, wenn man sie durch Erhitzen beschleunigt, — was nach einem angestellten Versuch für das Resultat o h n e Belang ist — bequem in einer Stunde ausgeführt werden, nur ist zu beachten, dass die Analysenflüssigkeit bei der Ablesung selbst die Temperatur der Vergleichsflüssigkeit besitzen muss, also evtl. bis zu dieser abgekühlt werden muss.

*) Da die Genauigkeit der auf kolorimetrischem Wege ermittelten Ablesungen über halbe Prozente wohl nicht hinausgeht, gebe ich sie bloss durch einstellige Prozentzahlen wieder.

**) 20% schwefelsauer.

Ein Eisenoxydsalzgehalt beeinträchtigt, wie ich ebenfalls in einem besonderen Versuch feststellte, die Ablesung erst, wenn die %-Menge, auf die vorhandene Titanmenge bezogen, 12,0 % Fe_2O_3 übersteigt.

B. Experimentelles über die analytische Untersuchung der erhaltenen Materialien.

Auf den vorstehend mitgeteilten Untersuchungsmethoden beruhen die im Folgenden gegebenen Analysenwerte für die einzelnen Materialien, deren Herstellung unter III a), b) und c) beschrieben ist.

a) Mit Natrium reduziertes Material, mit Wasser geschlämmt.

Da die nach der Berzelius-Methode hergestellten, mit Wasser behandelten amorphen Materialien wegen ihrer geringen Leitfähigkeit für Elektrizität für mich wenig von Interesse waren, führte ich mit diesem Material nur einige wenige Analysen aus. Ich gebe sie in der Reihenfolge, in der ich oben allgemein die Methoden beschrieben habe, an:

Die untereinder stark abweichenden Resultate sind darauf zurückzuführen, dass Produkte aus verschiedenen Reduktionen analysiert wurden. Die Fällung (zusammen mit Fe_2O_3) ergab in einem Falle

	Angewandt	Gefundene TiO_2	Prozente Titan
1.	0,2000 gr	0,2548 gr	76,20 %

die Kolorimetrie in einem Falle

	Angewandt	Abgelesen		Prozente Titan
1.	0,1000 gr	{26,0 / 26,0}	26,0*)	67,8 %
(für ein anderes Material)				
2.	0,1000 gr	{27,0 / 26,5}	26,75	69,8 %

*) Der ausserhalb der Klammer stehende Wert stellt den Mittelwert der Ablesung dar, die bei verschiedenen Füllungen des Troges am Kolorimeter gemacht wurden.

(für ein sorgfältig abgeschlämmtes Material)

	Angewandt	Abgelesen	Prozente Titan
1.	0,1000 gr	29,0	75,7

An Verunreinigungen wurden qualitativ festgestellt: Eisen, Silicium, Wasserstoff und Blei*), ferner Kalium und Natrium, Chlor und Fluor; Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

An chemischen Eigenschaften sind die folgenden erwähnenswert: Das Material verbrennt, in eine Flamme gestreut, in intensiv leuchtenden, knisternden Sternchen. Es löst sich schwer in Königswasser, eine ganz klare Lösung ist nur durch Schmelze oder mit Flussäure zu erhalten; in Salzsäure und Schwefelsäure ist es durch andauerndes Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung, in Flussäure und in Gemischen von Flussäure und Salpetersäure sehr rasch löslich. Salpetersäure allein bleibt ohne Einwirkung. Im Chlorgas erhitzt, verbrennt es mit heller Feuererscheinung und es erscheint das flüssige, an feuchter Luft sich zersetzende und stark rauchende $TiCl_4$, verunreinigt mit $FeCl_3$. Im Wasserstoffstrom erhitzt und erkalten gelassen, wird seine Farbe etwas dunkler (wahrscheinlich durch Reduktion von noch vorhandenem TiO_2 zu TiO). Dabei läuft das Schiffchen schwarz an. Mit Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat und Kaliumnitrat gemischt, verbrennt es mit einem dem Magnesiumblitzlichtpulver ähnlichen Lichteffekt Die Reaktion mit kochendem Wasser, die in der älteren Literatur eine so grosse Rolle spielt, konnte ich zwar einigemale beobachten, schreibe sie aber, wie schon an früherer Stelle bemerkt, lediglich der Reaktion des Natriums, das eine energisch am Titan festhaltende Verunreinigung bildet, zu. Bei den mit Alkohol behandelten amorphen Materialien und dem technischen Material habe ich sie nie beobachtet.

An physikalischen Konstanten habe ich für dieses Material nur das spezifische Gewicht ermittelt. Voraus-

*) Von der Umkrystallisation des Kaliumtitanfluorids in den Bleischalen herrührend.

schicken möchte ich einen in der Literatur angegebenen Wert für ein in gleicher Weise hergestelltes Titanprodukt: Spez. Gew. $= \begin{Bmatrix} 3{,}4973 \\ 3{,}5888 \end{Bmatrix}$ 3,5430 (Karsten, Zentrlbl. 1832, 816). Also Atomvolumen: 13,4.

Meine Werte sind (im Muthmann'schen Pyknometer unter den in folgender Tabelle angegebenen Bedingungen ermittelt):

	I.	II.
Gewicht d. Pyknometers	10,1538 gr	10,1537 gr
„ „ „ + Titan	11,4646 gr	11,2516 gr
„ „ „ + Titan + Wass.	19,4338 gr	19,2850 gr
Titan angewandt . . .	1,3108 gr	1,0979 gr
Gewicht des Wassers .	7,9692 gr	8,0334 gr
Volumen des Wassers*)	7,9809 ccm	8,0444 ccm
Volumen d. Pyknometers	8,3606 ccm	8,3606 ccm
Volumen des Titans .	0,3797 ccm	0,3162 ccm
Spez. Gewicht des Titans	$\frac{1{,}3108 + 0{,}0012^{**})}{0{,}3797} =$	$\frac{1{,}0979 + 0{,}0012^{**})}{0{,}3162} =$
=	= 3,455	= 3,476
Temperatur	18,5°	18,0°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,998532***)	0,99863***)
Mittelwert	**3,466**	
Daraus berechn. **Atomvol.**	**13,889**	

*) $= \frac{\text{Gewicht des Wassers}}{\text{Dichte des luftfr. Wassers bei d. entspr. Temperatur}}$.

**) Koeffizient zur Umrechnung auf den luftleeren Raum.

***) Nach der Tabelle von Thiessen (Tabellen von Börnstein und Landolt.

Um dem Einwand zu begegnen, dass diese Bestimmung eventuell durch eine Reaktion des am Titan festhaftenden Natriums mit dem Wasser des Pyknometers ungenau sein könnte, führte ich eine dritte Bestimmung mit frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff aus, dessen genaues spez. Gewicht ich mit Hilfe der folgenden Wägungen ermittelte:

Gewicht des Pyknometers	10,1538 gr
„ „ „ $+CCl_4$	23,5288 gr
Gewicht des CCl_4 . . .	23,3747 gr
Volumen des Pyknometers	8,3606 ccm
Spez. Gewicht des CCl_4	$\frac{13,3747 + 0,0012}{8,3606}$
=	**= 1,5999**
Temperatur	19,0°

Die Bestimmung des spez. Gewichts des Titans unter Verwendung dieses Tetrachlorkohlenstoffes vom spez. Gewicht 1,5999 ergab die Zahlen:

Gewicht des Pyknometers	10,1538 gr
„ „ „ +Titan	10,5762 gr
„ „ „ +Titan +CCl_4	23,7514 gr
Titan angewandt . . .	0,4224 gr
Gewicht des CCl_4 . . .	13,1752 gr
Volumen*) des CCl_4 . .	8,2357 ccm
Volumen d. Pyknometers	8,3606 ccm

*) $= \frac{\text{Gewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$

Volumen des Titans . .	0,1249 ccm
Spez. Gew. d. Titans .	$\frac{0{,}4224+0{,}0012}{0{,}1249}$ =
=	= **3,392**
Temperatur	19,0°
Spez. Gew. des CCl_4 . .	1,5999
Atomvol. des Titans .	**14,192**

Der niedere Wert von 3,392 gegen 3,466 (unter Wasser ermittelt) zeigt also, dass in der Tat eine Reaktion der Verunreinigung des Titans mit dem Wasser stattgefunden hat *)

b) Mit Natrium doppelt reduziertes Material, mit Alkohol behandelt.

In jeder Hinsicht bessere Resultate lieferte das doppelt reduzierte und mit Alkohol behandelte Material, dessen Herstellung ich unter III b) beschrieben habe, sowie das technische Material, für das ich die Analysenergebnisse diesem Abschnitt anfügen werde.

Zur gravimetrischen Analyse ist zu bemerken, dass bei der Fällung des Titans mit Ammoniak natürlich auch das vorhandene Eisen sich niederschlägt, dies daher vom erhaltenen TiO_2 jeweils abgezogen ist.

Gravimetrische Werte für Titan (doppelt reduziertes Material):

	Angewandt	Gefundene TiO_2	Prozent Titan
1.	0,1000 gr	0,1475 gr − 0,0047 gr Fe_2O_3**) = 0,1428 gr	85,44 %

*) Eine Ansammlung von Wasserstoffblasen im Pyknometer konnte ich nicht beobachten; dagegen ist es leicht möglich, dass solche trotz Evakuierens des halbgefüllten Pyknometers vom Material selbst festgehalten worden sind.

**) Entsprechend 3,27 % Fe = 4,67 % Fe_2O_3.

	Angewandt	Gefundene TiO_2	% Titan
2.	0,1000 gr	0,1467 gr—0,0047 gr Fe_2O_3= =0,1410 gr	84,35 %
3.	0,1000 gr	0,1469 gr—0,0047 gr Fe_2O_3= =0,1412 gr	84,47 %
4.	0,1000 gr	0,1495 gr—0,0047 gr Fe_2O_3= =0,1438 gr	86,01 %
5.	0,1000 gr	0,1497 gr—0,0047 gr Fe_2O_3= =0,1440 gr	86,13 %

Mittel: **Titan 85,28 %.**

Ergebnisse der kolorimetrischen Bestimmungen.

	Angewandt	Abgelesen	% Titan
1.	0,1000 gr	33,0	86,2 %
2.	0,1000 gr	{33,0 / 33,0} 33,0	86,2 %
3.	0,1243 gr	41,5	86,6 %

Mittel: **Titan 86,3 %.**

Ergebnisse der Titration:

	Angewandt	Abgelesene $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$Lsg.	% Titan
1.	0,1000 gr	18,4 ccm—0,6*)ccm=17,8ccm	85,5 %
2.	0,1000 gr	18,5 ccm—0,6 ccm = 17,9 ccm	85,6 %

Mittel: **Titan 85,55 %.**

Mittel aus allen Werten für **Titan: 85,65 %.**

Werte für Eisen.

Angewandt	Gefundene Fe_2O_3	% Eisen
0,1000 gr	0,0046 gr	3,21 %
0,1000 gr	0,0045 gr	3,20 %
0,1266 gr	0,0061 gr	3,40 %

Mittel: **Eisen 3,27 %.**

*) Abzuziehen für den Eisengehalt von 3,27 %.

Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme im reinen Sauerstoffstrom bei der Temperatur des gewöhnlichen Verbrennungsofens, gleichzeitig zur Feststellung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes, wurden folgende Verbrennungen ausgeführt: (Das bei der Verbrennung erhaltene Wasser und die Kohlensäure wurden in den für die organische Elementaranalyse üblichen Apparaten aufgefangen):

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % H_2	Gefund. Kohlensäure	= % C
1.	0,2000 gr	0,2410 gr	0,0479 gr	2,68%	0,0023 gr	0,32%
2.	0,2000 gr	0,2409 gr	0,0497 gr	2,78%	0,0040 gr	0,55%
3.	0,2000 gr	0,2421 gr	0,0447 gr	2,50%	0,0023 gr	0,32%
4.	0,2000 gr	0,2395 gr	0,0480 gr	2,72%	0,0036 gr	0,49%
Summe:	0,8000 gr	0,9645 gr	**Mittel: H_2=2,67%;**		**Mittel: C=0,42%;**	

Also 0,1645 gr Sauerstoffaufnahme.

Aus der obigen für den aufgenommenen Sauerstoff ermittelten Zahl ergibt sich als Sauerstoffgehalt der entstandenen Verbindung unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Material nur 85,65% reines Titan enthält, ferner, dass das Material vor der Verbrennung schon 7,99% Sauerstoff enthält (durch Differenz ermittelt s. u. bei der Zusammenstellung der erhaltenen Analysenzahlen):

$$\frac{0{,}1645 \text{ gr} \cdot 100}{0{,}9645 \text{ gr} \cdot 0{,}8565} = 19{,}92\% \text{ Sauerstoff}$$

$$+ \ 7{,}99\% \text{ Sauerstoff}$$

zusammen **27,91**% Sauerstoff(TiO_2 enthält 39,93%).

Dieser Bestimmung möchte ich sogleich die Verbrennungszunahmen anfügen, die sich bei der Verbrennungswärmebestimmung in der Bombe bei 25 Atmosphären Sauerstoffdruck ergaben und die, wie schon vermerkt, der

Zahl für Titandioxyd erheblich näher kommen, als die vorstehend mitgeteilten.

	Metall angewandt	Übergegangen in
1.	0,5008 gr	0,7023 gr
2.	0,5161 gr	0,6968 gr
3.	0,7473 gr	1,0742 gr
Mittel:	1,7642 gr	2,4733 gr

Von dieser Menge sind 4,59% als Fe_2O_3 abzuziehen. Der Eisengehalt von 3,27% des angewandten Materials war nämlich durch die Eisendrahtzündung, wie eine angestellte Analyse des Verbrennungsproduktes ergab, auf 6,48% gestiegen, dies entspricht einer Zunahme von 3,21% Eisen = 4,59% Fe_2O_3. Dagegen ist der Verlust des Wasserstoffs, der zu Wasser verbrennt, desgleichen der des Kohlenstoffs, der als Kohlensäure die Substanz verlässt, in den entsprechenden Prozenten der angewandten Menge zu addieren. Dadurch ändert sich die Zahl 2,4733 gr in:

2,4733 gr
— 0,1135 gr (= 4,59% Fe_2O_3 der erhaltenen Menge)

2,3598 gr
+ 0,0471 gr (= 2,67% H_2 der angewandten Menge)
+ 0,0074 gr (= 0,42% C der angewandten Menge)

2,4143 gr. Also (s. o.): 0,6501 gr. Sauerstoffaufnahme.

Danach berechnet sich der Sauerstoffgehalt der entstandenen Verbindung zu:

$$\frac{0{,}6501 \text{ gr} \cdot 100}{2{,}4143 \text{ gr} \cdot 0{,}8565} = 31{,}44\%$$

+ schon vorhandener Sauerstoff = 7,99%

Also zusammen **39,43%** Sauerstoff.
(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Die Erhitzung des Materials im Wasserstoffstrom ergab folgende Werte:

	Angewandtes Metall	Übergegangen in
1.	0,1000 gr	0,1034 gr
2.	0,1000 gr	0,1042 gr
3.	0,1000 gr	0,1033 gr
Mittel:	0,3000 gr	0,3109 gr

Also 0,0109 gr oder 3,50% Wasserstoffaufnahme.

Der Gesamtwasserstoffgehalt ist also: 3,50% + 2,67% = 6,17% Wasserstoff. (Der angewandte Wasserstoff war von Schwefelwasserstoff, Wasser und Kohlenwasserstoffen befreit, die Erhitzung wurde in einem Quarzrohr, in dem sich die Substanz in Porzellanschiffchen befand, anfangs mit Bunsenbrennern, dann mit dem Gebläse vorgenommen.)

Der Versuch der Verbrennung des erhaltenen Körpers in reinem Sauerstoff bei den gleichen Versuchsbedingungen unter Auffangung der Verbrennungsprodukte ergab die Zahlen:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Gefund. Wasser	% = Wass.-stoff	Gefundene Kohlensäure	% = Kohl.-stoff
1.	0,1269 gr	0,1527 gr	0,0616 gr	= 5,43%	0,0016 gr	= 0,34%

Der aufgenommene und schon im Material vorhandene (bei der Reduktion des Kaliumtitanfluorids mit Natrium im Wasserstoffstrom absorbierte) Wasserstoff wird also bis auf 0,74% wieder sichergestellt. Ein Hydrür TiH_2 enthält theoretisch 4,02% Wasserstoff, ein Hydrür TiH_4 7,73% Wasserstoff. Die erhaltene Zahl von 6,17% Gesamtwasserstoffgehalt hält sich also ungefähr in der Mitte. Wenn ich dabei (mit Schneider*), der die einzige diesbezügliche Angabe macht) an die Möglichkeit einer blossen Absorption glaube, so stütze ich mich dabei auf zwei Gründe: erstens unterscheidet sich das erhaltene Produkt nur dadurch an

*) Ztschrft. f. anorg. Chemie VIII. 94.

Farbe, Säurelöslichkeit, Oxydationsfähigkeit u. s. w. von dem Ausgangsmaterial, dass es beim Verglühen eine deutliche blaue Wasserstoffflamme zeigt und zweitens würde sich wohl ein einheitliches Hydrür schon bei der ersten Einwirkung des Wasserstoffs auf das amorphe Metall, nämlich bei der Reduktion mit Natrium bilden, bei der ja die Temperatur erheblich höher ist als bei dem im Quarzrohr angestellten Versuch und nicht, wie dies der Fall ist, in zwei Etappen. Allerdings wird hiebei auch die Oberfläche, mit der das Titan mit dem Wasserstoff in Berührung kommt, in Betracht gezogen werden müssen.

Die Zusammenstellung der Analysenresultate ergibt:

85,65% Titan
3,27% Eisen
2,67% Wasserstoff
0,42% Kohlenstoff
7,99% Sauerstoff (durch Differenz ermittelt)

Summe 100,00%.

Silicium und Aluminium wurden nicht gefunden. Wenn das Titan die Menge von 7,99% Sauerstoff in Form von TiO festhält, so sind 24,04% des Titans an Sauerstoff gebunden, während 61,61% elementares Titan vorhanden sein müssten.

In den chemischen Eigenschaften weicht dieses Material im allgemeinen nicht von denen des unter a) beschriebenen unreinen Produktes ab, nur fehlte die Wasserstoffentwicklung mit kochendem Wasser, entsprechend dem Fehlen der Verunreinigung an Natrium. Dem Aeussern nach war die Farbe erheblich dunkler und satter schwarz. Den Hauptunterschied von dem genannten Material, die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, legte ich zahlenmässig in folgender Weise fest:

Unter Verwendung von zwei gut anliegenden Kupferlamellen mit Klemmschraube, die um einen aus diesem reinsten Material gepressten Stift von 6,91 cm Länge, 0,60 cm Breite und 0,49 cm Höhe*) gelegt waren, wurde

*) Mittels Schubleere mit Nonius gemessen.

unter Vergleich mit einem geeichten Widerstand mit Wheatstone'scher Brücke der Widerstand mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers gemessen. Derselbe ergab sich zu 0,445 Ohm, was einem spezifischen Widerstand von 0,222 Ohm entspricht. Da die zur Messung verwendeten Titanstifte verhältnismässig leicht zerbrechlich waren, so konnten sie in die Klemmvorrichtung an der Wheatston'schen Brücke nur leicht eingesetzt werden: Deshalb ist anzunehmen, dass durch die Nichtberücksichtigung des Uebergangswiderstandes die gefundenen Werte für den Widerstand der Stifte zu hoch sind. Immerhin gestatten diese Zahlen aber einen relativen Vergleich unter sich.

An weiteren physikalischen Konstanten wurden ermittelt: das spez. Gewicht und die Verbrennungswärme. Die Zahlenwerte lauten:

	Spezifisches Gewicht.	
	I.	II
Gewicht des Pyknom.	11,3588 gr	11,3587 gr
„ + Titan	11,6948 gr	11,7349 gr
„ + Titan + Wasser	21,5958 gr	21,6239 gr
Titan angewandt . .	0,3360 gr	0,3762 gr
Gewicht des Wassers .	9,9010 gr	9,8890 gr
Volumen des Wassers.	9,9167 ccm	9,9063 ccm
Volumen des Pyknom.	10,0011 ccm	10,0011 ccm
Volumen des Titans .	0,0844 ccm	0,0948 ccm
Spez. Gew. des Titans	$\frac{0{,}3360+0{,}0012}{0{,}0844}$ =	$\frac{0{,}3762+0{,}0012}{0{,}0948}$ =
=	= 3,995	= 3,981

Fortsetzung siehe nächste Seite!

Fortsetzung:

Temperatur	19,0°	20,0°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99844	0,99824
Mittelwert	**3,988**	
Daraus berechn. **Atomvol.**	**12,071**	

Eine Bestimmung unter einem sich gegen das Produkt neutral verhaltenden Körper (CCl_4!) erschien nicht nötig, da ja eine Reaktion mit Wasser nicht beobachtet werden konnte, auch nicht beim Erhitzen.

Bezüglich der für die Verbrennungswärmebestimmung in der Sauerstoffbombe verwandten Apparatur verweise ich auf die Veröffentlichung W. Muthmann's und L. Weiss'[1]), die eine präzise Beschreibung der in unserem Laboratorium üblichen Art der Bestimmung enthält. Die Resultate waren für die Verbrennungswärme:

	I.	II	III	IV
Angewandte Substanz .	0,4718 gr	0,5008 gr	0,5161 gr	0,7473 gr
Anfangstemperatur .	16,330°	16,460°	16,910°	17,010°
Endtemperatur	16,682°	16,815°	17,270°	17,522°
Korrektur . .	— 0,005°	+ 0,003°	+ 0,010°	+ 0,012°
Korrigierte Diff.	0,347°	0,358°	0,370°	0,524°
Wasserwert des Wassers im Kalorium	2300,0	2300,0	2300,0	2300,0
Wasserwert der Bombe .	413,8	413,8	413,8	413,8
Gesamtwasserwert	2713,8	2713,8	2713,8	2713,8

Fortsetzung siehe nächste Seite!

[1]) Ann. d. Chem. 1907. 355. 59.

Fortsetzung:

Druck in der Bombe	35 atm	35 atm	35 atm	35 atm
Entwickelte Wärme	941,7 cal	971,5 cal	1004,1 cal	1422,0 cal
Wärme aus Eisendraht	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal
Wärme aus Titan	897,2 cal	927,0 cal	959,6 cal	1377,5 cal
Verbrenn.-W. des Titan	1901,7 cal = = 1,902 Cal	1851,1 cal = = 1,851 Cal	1859,5 cal = = 1,859 Cal	1843,3 cal = = 1843 Cal
Verbrenn.-W. pro Aegnit	22,887 Cal	22,278 Cal	22,379 Cal	22,184 Cal
Mittelwerte	**Verbrennungswärme 1,864 Cal**			
	Verbrennungswärme pro Aequivalent 22,432 Cal			

In der Literatur habe ich Angaben über bereits ausgeführte Verbrennungswärmebestimmungen nicht gefunden.

c) Technisches Material.

Für das technische Material, das ich neben dem im vorstehenden Abschnitt charakterisierten reinsten Material verwandte, ergaben sich im allgemeinen weniger günstige Werte des Titangehaltes, nur die Zahl für die Leitfähigkeit der Elektrizität war eine höhere. Die Resultate sind folgende:

Gravimetrische Analysen:

Gesamtfällung mit Ammoniak:

	Angewandtes Metall	Gefundener Niederschlag	Mittel
1.	0,1000 gr	0,1406 gr	0,1412 gr.
2.	0,1000 gr	0,1418 gr	

Berechnet für 82,44% Titan, 3,15% Eisen, 1,45% Aluminium (s. u.), bei Uebergang in TiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3:

0,1378 gr TiO_2
0,0045 gr Fe_2O_3
0,0022 gr Al_2O_3

Berechnete Gesamtfällung: 0,1445 gr, also Unterschied: 0,0033 gr.

Bestimmung von Titan und Aluminium: (Nach der Soda-Boraxmethode ermittelt):

	Angewandt	Gefund. TiO_2*)	% Ti	Gef. Al_2O_3	% Al
1.	0,1000 gr	0,1380 gr	82,57%	0,0026 gr	1,38%
2.	0,1000 gr	0,1387 gr	82,95%	0,0029 gr	1,52%
3.	0,1000 gr	0,1393 gr	83,34%	} bloss Ti bestimmt;	
4.	0,1000 gr	0,1371 gr	82,02%		

Mittel für **Titan: 82,72%**. Mittel für **Aluminium: 1,45%**.

Das technische Material war in dem Zustand, in dem ich es bezog, noch nicht der Analyse zugänglich. Vor allem zeigte sich schon durch einen scharfen Acetongeruch das Vorhandensein eines organischen Zusatzes an, dessen Zweck mir unbekannt ist; vielleicht war er in der Absicht zugesetzt, dem Produkt eine tiefer schwarze Farbe zu geben oder um es vor einer spontanen, allerdings sehr unwahrscheinlichen Oxydation zu schützen. Ich entfernte ihn durch Auswaschen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether. Das Material fühlte sich nunmehr auch beim Zerreiben der einzelnen vorher feuchten Klumpen völlig trocken an. Die Gewichtsabnahme betrug bei diesem Auswaschen (oberflächlich bestimmt) 12%. Ferner zeigte es sich mit einer wasserlöslichen Verunreinigung behaftet. Durch Auswaschen mit etwa 1 l Wasser von ca. 85° wurden von 0,6214 gr der Substanz 0,0433 gr = 6,94% herausgelöst (Versuch im Gooch-Tiegel angestellt, Trocknen der Substanz bei 105°). Das Filtrat enthielt qualitativ nachgewiesen: Natrium, Kalium, Titan, Eisen, ferner Chlor und

*) Nach Abzug von 3,15% Eisen = 4,50% Fe_2O_3.

etwas Sulfat. So gereinigt wurde das Material der Analyse zugeführt.

Die titrimetrische Bestimmung ferner ergab folgende Werte:

	Angewandtes Metall	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lösung	Prozente Titan
1.	0,1000 gr	17,7 ccm—0,6 ccm *) = 17,1 ccm	82,1 %
2.	0,1000 gr	17,8 ccm—0,6 ccm *) = 17,2 ccm	82,5 %

Mittel für **Titan: 82,3** %.

Die Kolorimetrie endlich ergab:

	Angewandtes Metall	Abgelesen
1.	0,1000 gr	31,5
2.	0,1000 gr	30,5
3.	0,1000 gr	31,5
4.	0,1000 gr	32,0
5.	0,1000 gr	31,0
		Mittel **31,3**

Dies entspricht 81,7 % Titan.

Mittel aus allen Werten für **Titan: 82,44** %.

Werte für **Silicium:**

	Angewandtes Metall	Gefundene SiO_2	Proz. Silicium
1.	0,2000 gr	0,0039 gr	0,87 %
2.	0,1000 gr	0,0022 gr	1,01 %
			Mittel: 0,94 % Si

*) Für den Eisengehalt von 3,15 %.

Werte für **Eisen**:

	Angewandtes Metall	Gefundene Fe_2O_3	Prozente Eisen
1.	0,2000 gr	0,0084 gr	2,91 %
2.	0,2000 gr	0,0097 gr	3,39 %
			Mittel: 3,15 % Fe

Die Verbrennungen im Sauerstoffstrom im Jenenser Glasrohr bei Bunsenflammentemperatur ergaben (unter Auffangen der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlensäure bei den zwei ersten Versuchen):

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in:	Gefundenes Wasser	= % Wasserstoff	Gefund. Kohlensäure	= % Kohlenstoff
1.	0,1000 gr	0,1264 gr	0,0189 gr	2,11 %	0,0077 gr	2,10 %
2.	0,1000 gr	0,1270 gr	0,0191 gr	2,13 %	0,0069 gr	1,88 %
3.	0,2000 gr	0,2488 gr	Mittel: **2,12 % Wasserstoff** und **1,99 % Kohlenstoff.**			
4.	0,2000 gr	0,2535 gr				
Summe:	0,6000 gr	0,7562 gr				

Also 0,1562 gr Sauerstoffaufnahme.

Daraus berechnetes Mittel des Sauerstoffgehaltes:

$$\frac{0{,}1562 \cdot 100}{0{,}7562 \cdot 0{,}8244} = 25{,}06\,\%\ \text{Sauerstoff}$$

\+ bereits vorhandener Sauerstoff = 7,91 % Sauerstoff (s. u. bei Zusammenstellung der Analysenzahlen)

Zusammen **Sauerstoff = 32,97 %.**

(TiO_2 enthält 39,93 % Sauerstoff).

Eine höhere Zahl für den Sauerstoffgehalt fand ich, indem ich eine Variante des Versuches dadurch ausführte, dass ich statt des Glasrohres ein Quarzrohr und statt der Bunsenflammen ein starkes Gebläse benutzte.

Die Ergebnisse waren:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in
1.	0,2000 gr	0,2606 gr
2.	0,2000 gr	0,2593 gr
Summe:	0,4000 gr	0,5199 gr

Also 0,1199 gr Sauerstoffaufnahme.

Also Mittel des Sauerstoffgehaltes:

$$\frac{0{,}1199 \cdot 100}{0{,}5199 \cdot 0{,}8244} = 27{,}97\%\text{ Sauerstoff}$$

+ bereits vorhandener Sauerstoff = 7,91% Sauerstoff

Zusammen also **35,88% Sauerstoff.**

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Noch näher dieser Zahl für TiO_2 kommen die Werte, die ich in der kalorimetrischen Bombe erhielt:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Angewandter O-Druck
1.	1,1803 gr	1,5521 gr	25 atm.
2.	1,2294 gr	1,6508 gr	35 atm.
3.	1,1621 gr	1,5033 gr	25 atm.
Summe:	3,5718 gr	4,7062 gr	

Also 1,1344 gr Sauerstoffaufnahme.

Diese Menge ergibt unter Berücksichtigung des Verhaltens der Verunreinigungen (der Eisengehalt war auf 3,96% durch den Zünddraht gestiegen) die Zahl: 1,2279 gr Sauerstoffaufnahme. Dies entspricht der Prozentzahl:

$$\frac{1{,}2279 \cdot 100}{4{,}7997 \cdot 0{,}8244} = 31{,}04\%\text{ Sauerstoff}$$

+ bereits vorhandener Sauerstoff = 7,91% Sauerstoff
(s. u. bei Zusammenstellung der Analysenzahlen)

Also zusammen **38,95%** Sauerstoff.

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Auch das Verhalten im Wasserstoffstrom wurde untersucht. Die erhaltenen Zahlen waren etwas niedriger als die für das selbst hergestellte Material. Sie lauten:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in
1.	0,1000 gr	0,1030 gr
2.	0,1000 gr	0,1026 gr
3.	0,1000 gr	0,1031 gr
Summe:	0,3000 gr	0,3087 gr

Also 0,0087 gr Wasserstoffaufnahme.

Dies entspricht 2,82% Wasserstoffaufnahme.

Also gesamter **Wasserstoffgehalt:** 2,82% + 2,12% = **4,94%**.

Bei der Messung des abgegebenen Wasserstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab sich eine etwas höhere Zahl als die letzgenannte:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % Wasserstoff	Gefund. Kohlensäure	= % Kohlenstoff
1.	0,1000 gr	0,1274 gr	0,0466 gr	= 5,21%	0,0078 gr	= 2,13%

Im Folgenden sind die Werte der Analyse für das technische Material zusammengestellt:

82,44% Titan
1,45% Aluminium
3,15% Eisen
2,12% Wasserstoff
1,99% Kohlenstoff
0,94% Silicium
7,91% Sauerstoff (durch Differenz erm.)

Summe 100,00%.

Von den physikalischen Konstanten wurde das spez. Gew., die Verbrennungswärme und die Leitfähigkeit für Elektrizität bestimmt. Ich gebe sie wieder in Tabellen an und bemerke bezüglich der für die Verbrennungswärme,

dass ich den stets gleichbleibenden Wasserwert des Wassers im Kalorimeter (= 2300,0) den der Bombe (= 413,8) deren Summe (= 2713,8), dann die Angabe des Druckes in der Bombe (= 25 Atm.) und die der Wärme aus dem Eisendraht (= 44,48 cal.) in Zukunft für den Fall fortlasse, dass ich den Versuch mit diesen Bedingungen durchführte.

Spezifische Gewichtsbestimmung:

	I.	II.
Gewicht d. Pyknometers	11,3592 gr	11,3588 gr
„ „ „ +Titan	12,4881 gr	12,0183 gr
„ „ „ +Titan+Wasser	22,1864 gr	21,8349 gr
Titan angewandt . .	1,1289 gr	0,6595 gr
Gewicht des Wassers .	9,6983 gr	9,8166 gr
Volumen des Wassers	9,7154 ccm	9,8338 ccm
Vol. des Pyknometers	10,0011 ccm	10,0011 ccm
Volumen des Titans .	0,2857 ccm	0,1673 ccm
Spez. Gew. des Titans	$\frac{1,1289 + 0,0012}{0,2857} =$	$\frac{0,6595 + 0,0012}{0,1673} =$
=	= 3,955	= 3,949
Temperatur	20,0°	20,0°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99824	0,99824
Mittelwert	**3,952**	
Daraus berechnetes **Atomvolumen**	**12,181**	

Verbrennungswärmebestimmung:

	I.	II.	III.	IV.
Angewandte Substanz	1,1803 gr	1,1711 gr	1,1621 gr	1,2294 gr
Anfangstemperatur	17,460°	16,065°	16,665°	15,900°
Endtemperatur	18,245°	16,886°	17,472°	16,742°
Korrektur	+ 0,010°	— 0,005°	+ 0,005°	± 0,000°
Korrigierte Differenz	0,795°	0,816°	0,812°	0,842°
Entwickelte Wärme	2157,5 cal	2214,5 cal	2203,6 cal	2285,0 cal
Wärme aus Titan	2113,0 cal	2170,0 cal	2159,1 cal	2240,5 cal
Verbrennungswärme des Titans	1,790 Cal	1,853 Cal	1,858 Cal	1,823 Cal
Mittelwert der **Verbrennungswärme**		**1,831 Cal**		
Mittelwert der **Verbrennungswärme pro Aequivalent**		**22,034 Cal**		

Die Leitfähigkeitsbestimmung schliesslich ergab: Ein Stift von 7,46 cm Länge, 0,60 cm Breite und 0,43 cm Höhe, also einem Volumen von 1,94 ccm hatte einen Widerstand von 0,243 Ohm, also einen spez. Widerstand von 0,125 Ohm.

Die chemischen Eigenschaften des technischen Materials zeigten keine wesentliche Abweichung von denen des im Anfang dieses Abschnittes beschriebenen, jedoch habe ich mit diesem als dem einzigen unter meinen amorphen Materialien das Verhalten gegen Stickstoff geprüft und dabei gefunden, dass es gleich meinem reinsten geschmolzenen Material ein Nitrid bildet, das ziemlich genau der Formel Ti N entspricht.

Ich will die Ergebnisse hier anfügen:

Die Substanz wurde in jeweils zwei Schiffchen aus Berliner Hartporzellan auf Unterlagen aus dem gleichen Material in einem Porzellanrohr, das bis zu 1600° aushalten konnte, in dem Platinfolienofen von Heräus erhitzt, der leicht regulierbare Temperaturen bis zu 1400° durch Einschalten entsprechender Ströme zu erreichen gestattet. Der Stickstoff, aus einer Bombe entnommen, wurde in einem erhitzten Rohr mit reduzierten Kupferstopfen von Sauerstoff und mit Schwefelsäure sorgfältig von Feuchtigkeit befreit. Hinter dem Porzellanrohr war noch ein geräumiger Kolben angeschaltet, um von dieser Seite ein Eintreten der Luft zu verhindern. Eine versuchte Variante, die die Stickstoffaufnahme erleichtern sollte, nämlich das Arbeiten unter einem kleinen Ueberdruck, erwies sich als einflusslos auf das Ergebnis. Da es immerhin auch für die späteren Stickstoffreaktionen von Interesse sein mag, das Zahlenbild einer solchen Erhitzung zu zeigen, gebe ich ein Beispiel in der Art, wie ich es mir aufzeichnete. Es soll zeigen, wie bei verhältnismässig langsam ansteigender Temperatur und Stromstärke sich eine Zahlenfolge der durch die Waschflüssigkeit gezogenen, vom Titan absorbierten Stickstoffblasen ergab, die dem Stadium der stärksten Absorption entsprach:

Zeit der Ablesung		Temperatur	Stromstärke	Blasen pro Minute	
Uhr	Minut.		Amp.		
0	25	0°	0	130	**Stickstoffstrom** allmählich **verlangsamt.**
0	55	0°	12	120	
1	03	80°	14	120	
1	10	200°	24	100	
1	16	380°	28	100	
1	25	520°	28	95	

Zeit der Ablesung		Temperatur	Stromstärke	Blasen pro Minute	
Uhr	Minut.		Amp.		
1	35	680°	29	4	
1	40	770°	29	2	
1	45	795°	30	2	
1	55	840°	30	2	
2	00	940°	32	1	
2	05	980°	34	1	
2	12	1080°	34	2	**Stickstoffstrom** am Ende des Porzellanrohres **abgestellt.**
2	20	1160°	34	4—5	
2	30	1210°	35	4	
2	37	1245°	34	7	
2	43	1280°	33	5	
2	55	1330°	34	2	
3	05	1340°	31	1	
3	15	1330°	32	1	
3	25	1340°	32	1	

Die Bestimmungen selber ergaben für die Stickstoffaufnahme:

	I.	II.	III.	IV.	Summe bezw. Mittelwert
Angewandte Substanz	0,1096 gr	0,1726 gr	0,2300 gr	0,1693 gr	0,6815 gr
Uebergegangen in	0,1338 gr	0,2103 gr	0,2754 gr	0,2098 gr	0,8293 gr
Also Stickstoffanfnahme	0,0242 gr	0,0377 gr	0,0454 gr	0,0405 gr	0,1478 gr
Dauer der Erhitzung	2St50Min.	3St50Min.	3St15Min.	3St40Min.	
Grösste Stromstärke	34,0 Amp.	33,0 Amp.	34,5 Amp.	34,0 Amp.	
Höchste Temperatur	1330°	1310°	1365°	1360°	1340°
Grösste Absorption bei	1245°	1270°	nicht beobachtet	1280°	1265°

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Material 82,44 % Titan enthält, ist also in der gesamten angewandten Menge von 0,6815 gr eine Zahl von $0{,}6815 \cdot 0{,}8244 = 0{,}5618$ gr reinen Titans enthalten. Diese Menge absorbiert also 0,1478 gr Stickstoff und geht in eine Stickstoffverbindung von 0,7096 gr Gewicht über. Diese Zahl stellt in Prozenten einen Stickstoffgehalt von 19,12% dar, der dem für TiN berechneten von 22,58% verhältnismässig nahe kommt.

Die Abgabe dieses absorbierten Stickstoffes ergab merkwürdigerweise eine um mehr als 2% höhere Zahl für Stickstoff, jedoch mag dieser zu hohe Wert eventuell seinen Grund darin finden, dass es nur sehr schwer gelingt, absolut luftfreie Kohlensäure zur Stickstoffbestimmung herzustellen. Zu derselben wurde das gleiche Rohr verwandt, in dem sich abermals zwei Porzellanschiffchen, mit dem abgewogenen Nitrid diesmal, ferner der etwa 10fachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Bleioxyd, Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, innig gemischt, befanden. Durch das

ganze System wurde ein trockener Kohlensäurestrom geleitet, den ein vorher mit Kohlensäure aus einem Kippschen Apparat gefüllter Thiele-Apparat erzeugte. Der beim starken Erhitzen von der Stickstoffverbindung abgegebene Stickstoff, zusammen mit den Verunreinigungen CO, durch Zersetzung der CO_2 gebildet, und Sauerstoff, aus dem $Mn O_2$ entstanden, wird über Kalilauge 1 : 3 im Azotometer aufgefangen, in der üblichen Weise auf gasanalytischem Wege von den Verunreinigungen befreit und berechnet. Ich erhielt bei drei Analysen folgende Werte:

	I.	II.	III.	Summe bezw. Mittelwert
Angewandte Substanz	0,2326 gr	0,1334 gr	0,1470 gr	0,5130 gr
Abgegebene Menge Stickstoff	37,7 ccm = =0,0413 gr	22,1 ccm = =0,0244 gr	20,8 ccm = = 0,0250 gr	0,0907 gr
Verunreinigung an O	5,0 ccm	6,5 ccm	5,6 ccm	
Verunreinigung an CO	17,8 ccm	20,3 ccm	12,4 ccm	
Temperatur bei der Ablesung	20,0°	19,5°	18,5°	
Barometerstand b. d. Ablesung	715,5 mm	718,3 mm	716,8 mm	
Dauer der Erhitzung	2 St. 20 Min.	2 St. 55 Min.	2 St. 54 Min.	
Höchste Temperatur	1010°	1180°	1150°	
Grösste Stromstärke	32 Amp.	34 Amp.	34 Amp.	
Beginn der Gasentwicklung	430°	500°	500°	475°
Grösste Gasentwicklung	680°	700°	680°	690°
Aufhören der Gasentwicklung	950°	950°	950°	950°

Also geben 0,5130 gr unreinen Nitrides oder 0,5130 × 0,8244 (Prozente Titan des Ausgangsmateriales) = 0,4229 gr reinen Nitrides 0,0907 gr Stickstoff ab. Dies entspricht einem Stickstoffgehalt des Nitrides von 21,44%. (Theoretisch für Ti N 22,58%).

d) Die Aluminide.

Mit der Analyse des dritten, in Vorbereitung der Schmelze hergestellten Körpers (bezw. der Körper, wenn ich die beiden erhaltenen Aluminide, über deren Herstellung ich bereits berichtete, als nicht ganz identisch betrachte) traf ich, solange ich die alte Gooch'sche Methode der Trennung von Titan und Aluminium anzuwenden versuchte, auf grosse Schwierigkeiten; die nach dieser Methode erhaltenen Resultate waren sehr verschiedene. Nach der modifizierten Gooch'schen Methode und nach dem Soda-Borax-Verfahren ergaben sich erheblich übereinstimmendere Werte. Ich habe sie in Folgendem angegeben und zwar zunächst für das nach den Angaben Wöhlers hergestellte Aluminid, das ich mit dem Buchstaben A bezeichnen will.

Das Material A (in grösseren Krystallblättchen) wurde in der Achatschale fein gepulvert, denn nur so gelingt es, dasselbe in der Gebläsetemperatur im Platintiegel zum Verbrennen zu bringen, während die Krystalle selbst sogar dieser Temperatur ohne eine Spur von Einwirkung ausser einem kaum gravimetrisch nachzuweisenden Ueberzug von Anlauffarben widerstehen. Diese Tatsache nimmt sehr angesichts des Umstandes wunder, dass die Komponenten der Verbindung sich ja beide schon bei erheblich niederen Temperaturen oxydieren.

Die gravimetrischen Analysen ergaben:

Gesamtfällung mit Ammoniak:

Angewandt: 0,2468 gr. Gefunden: 0,4183 gr $TiO_2 + Al_2O_3$.

Berechnet für 54,20% Titan und 45,80% Aluminium } (= Al_3Ti_2):

0,2236 gr TiO_2
+ 0,2126 gr Al_2O_3
zusammen 0,4362 gr;

also **Unterschied 0,0179 gr.***)

*) Die Substanz enthält 1,31% Silicium!

Nach der Soda-Borax-Methode wurde gefunden:

	Angewandtes Metall	Gefund. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
1.	0,1283 gr	0,1151 gr	53,69%	0,1099 gr	45,12%
2.	0,0764 gr	0,0683 gr	53,47%	0,0646 gr	44,88%
3.	0,1109 gr	0,0991 gr	53,44%	0,0947 gr	45,28%

Mittel für **Ti: 53,53** % und für **Al: 45,06** %.

Nach der modifizierten Gooch'schen Methode:

	Angewandtes Metall	Gefund. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
1.	0,1094 gr	0,0998 gr	54,60%	0,0947 gr	45,92%
2.	0,1008 gr	0,0912 gr	54,11%	0,0856 gr	45,05%
3.	0,1047 gr	0,0929 gr	53,07%	0,0883 gr	44,75%

Mittel für **Ti: 53,93**% und für **Al: 45,24**%.

(Aus beiden Methoden:) **Mittel für Titan: 53,73**%; **Mittel für Aluminium: 45,17**%.

Die titrimetrische Messung ergab:

	Angewandtes Metall	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ K Mn O_4 Lsg.	% Titan
1.	0,0372 gr	4,1 ccm	53,5 %
2.	0,0376 gr	4,2 ccm	53,6 %
3.	0,0500 gr	5,6 ccm	53,6 %
		Mittel:	**53,57% Ti**

Die kolorimetrische Messung ergab ferner:

	Angewandtes Metall	Abgelesen:		% Titan
1.	0,1000 gr	20,5			
2.	0,1000 gr	21,0			
3.	0,1000 gr	20,5	Mittel 20,6		
4.	0,1000 gr	20,5			
5.	0,1000 gr	20,5		↓
			Mittel:	**53,8 % Ti**

Mittel aller Werte für **Titan: 53,72%**.

Die Werte für den Siliciumgehalt waren:

	Angewandtes Metall	Gefundenes SiO_2	% Si
1.	0,1272 gr	0,0035 gr	1,29%
2.	0,1008 gr	0,0036 gr	1,68%
3.	0,1047 gr	0,0021 gr	0,96%
		Mittel für **Si: 1,31%**	

Die Zusammenfassung der Werte ergibt also:

Titan	53,72%
Aluminium	45,17%
Silicium	1,31%
Summe	100,20%

(Eisen und Stickstoff sind nicht enthalten).

(Theoretisch berechnet sich für Al_3Ti_2: 54,20% Titan und 45,80% Aluminium).

Die Sauerstoffaufnahme bestimmte ich für das Aluminid A mit zwei verschiedenen Proben, nämlich mit den grössten der erhaltenen Krystallblättchen, dann mit dem fein

pulverisierten Material, bei dem eine tatsächliche Verbrennung stattfindet, während in der ersten Form, wie schon erwähnt, nur die Bildung von Anlauffarben stattfindet.

Die Krystallblätter ergaben beim Verbrennen im reinen Sauerstoffstrom im Quarzrohr folgende Werte:

1.	0,1000 gr	Aluminid lieferte	0,1040 gr
2.	0,1000 gr	„ „	0,1005 gr
3.	0,1000 gr	„ „	0,1009 gr
4.	0,1000 gr	„ „	0,1018 gr
Summe:	0,4000 gr	„ „	0,4072 gr

Also 0,0072 gr oder **1,80%** **Gewichtszunahme.**

Für die pulverisierte Form hingegen wurden unter den gleichen Bedingungen die nachstehenden Zahlenwerte ermittelt, wobei zu bemerken ist, dass die Sauerstoffaufnahme nicht spontan, sondern erst bei andauerndem Erhitzen stattfindet, wie dies aus Versuch Nr. 3 hervorgeht.

1.	0,1283 gr	Aluminid lieferte	0,1839 gr Oxyde
2.	0,1094 gr	„ „	0,1436 gr „
3.	0,1047 gr	„ „	nach 5 Minuten Glühens: 0,1426 gr Ox.
			„ 10 „ „ 0,1489 gr „
			„ 15 „ „ 0,1519 gr „
			„ 20 „ „ 0,1522 gr „
	Summe:	0,3424 gr	Aluminid lieferte 0,4797 gr Oxyde.

Also 0,1373 gr oder **40,10%** **Gewichtszunahme.**

Berechnet für die Verbrennung von:

53,72% Titan zu TiO_2
45,17% Aluminium zu Al_2O_3 } **77,39%** **Gewichtszunahme.**
und 1,31% Silicium zu SiO_2

Auch bei diesem Material ergibt nur die Verbrennung unter starkem Druck einen dem TiO_2 entsprechenden Wert. Auch hiezu wurde die feingepulverte Substanz verwandt:

	Angewandtes Ti_2Al_3	Uebergegangen in	Sauerstoffdruck	Sauerstoff aufgen.	= in Prozenten
1.	0,4952 gr	0,8974 gr	30 atm	0,4022 gr	74,37 %
2.	0,8682 gr	1,6022 gr	40 atm	0,7340 gr	77,56 %
Summe:	1,3634 gr	2,4996 gr		1,1362 gr	siehe unten!

Von dieser Zahl für den Sauerstoff ist der durch die Zündung in das Verbrennungsprodukt gelangte Betrag an Fe_2O_3 (= 3,78 %, entsprechend 2,64 % analytisch ermittelten Eisens) abzuziehen. Es sind also für die Summenzahl nur 1,0418 gr Sauerstoff von Titan und Aluminium aufgenommen worden. Diese Zahl entspricht einer **Gewichtszunahme** von

$$\frac{1{,}0418 \text{ gr} \cdot 100}{1{,}3634 \text{ gr}} = \mathbf{76{,}41\,\%},$$

berechnet für 53,72 % Titan
und 45,17 % Aluminium
und 1,31 % Silicium
} bei Verbrennung zu den entsprechenden Oxyden

77,39 % Sauerstoffaufnahme,

also **Unterschied 0,98 %.**

Von physikalischen Werten wurden für das Aluminid A das spez. Gewicht sowie seine Verbrennungswärme ermittelt:

Spezifische Gewichtsbestimmung des Ti_2Al_3: (verwandt wurden die grössten der erhaltenen Krystalle)

	I.	II.	III.
Gewicht des Pyknometers	8,4510 gr	8,4510 gr	11,3582 gr
Gewicht des Pyknomet. + Ti_2Al_3	9,5897 gr	9,5333 gr	12,0013 gr
Gewicht des Pyknomet. + Ti_2Al_3 + Wasser	19,2014 gr	19,1647 gr	21,7964 gr
Angewandtes Ti_2Al_3	1,1387 gr	1,0823 gr	0,6431 gr

Fortsetzung siehe nächste Seite!

Fortsetzung:

Gewicht des Wassers	9,6117 gr	9,6314 gr	9,7951 gr
Volumen des Wassers	9,6285 ccm	9,6445 ccm	9,8087 ccm
Volumen d. Pyknomet.	9,9685 ccm	9,9685 ccm	10,0011 ccm
Volumen des Ti_2Al_3	0,3400 ccm	0,3240 ccm	0,1924 ccm
Spez. Gew. des Ti_2Al_3	$\frac{1,1387 + 0,0012}{0,3400}$	$\frac{1,0823 + 0,0012}{0,3240}$	$\frac{0,6431 + 0,0012}{0,1924}$
=	= 3,352	= 3,344	= 3,349
Temperatur	20,0°	18,0°	18,0°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99824	0,99863	0,99863
Mittelwert:	**3,348**		

Wöhler fand für sein Aluminiumtitan die mit dieser gut übereinstimmende Zahl von 3,3.

Bestimmung der Verbrennungswärme (Material gepulvert angewandt).

	I.	II.	III.	IV.
Angew. Ti_2Al_3	0,8682 gr	0,5810 gr	0,5628 gr	0,4952 gr
Anfangstemper.	15,985°	17,485°	17,015°	17,110°
Endtemperatur	16,920°	18,100°	17,605°	17,620°
Korrektur . .	— 0,007°	+ 0,019°	+ 0,005°	+ 0,012°
Korrig. Differenz	0,928°	0,634°	0,595°	0,522°
Druck in der Bombe	40 atm	30 atm	40 atm	30 atm
Entwick. Wärme	2518,4 cal	1720,6 cal	1614,7 cal	1416,7 cal
Wärme a. Ti_2Al_3	2473,9 cal	1676,1 cal	1570,2 cal	1372,2 cal
Verbrennungswärme d. Ti_2Al_3	2,849 Cal	2,885 Cal	2,790 Cal	2,771 Cal
Mittelwert f. d. verbr. Wärme	—	**2,824 Cal**		—

Die chemischen Eigenschaften des Aluminides A will ich, soweit dies nicht schon geschehen, zusammen mit denen des Aluminides B angeben, das ich nach den schon zitierten Angaben Manchots und Richters erhielt. Für diesen Körper B ergaben sich die Analysenwerte:

Ti und Al: Gravimetrische Bestimmung nach der Soda-Borax-Methode:

	Angewandtes Metall *)	Gef. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
1.	0,1250 gr	0,1047 gr	50,12%	0,1044 gr	44,32%
2	0,0997 gr	0,0846 gr	50,79%	Al nicht bestimmt.	
3.	0,1019 gr	0,0910 gr	53,44%	0,0844 gr	43,94%
4.	0,1018 gr	0,0868 gr	50,98%	0,0843 gr	43,97%

Mittel für Titan 51,33%; Aluminium 44,08%.

Die Gesamtfällung mit Ammoniak ergab:

Angewandt: 0,1048 gr Al_3Ti_2. Gefundener Niederschlag: **0,1769 gr Oxyde**.

Berechnet für 51,71% Ti**) entspr.: 0,0906 gr TiO_2
44,08% Al**) entspr.: 0,0871 gr Al_2O_3
und 2,55% Si**) entspr.: 0,0048 gr SiO_2

Zusammen: **0,1825 gr Oxyde.**

Also **Unterschied: 0,0056 gr.**

Kolorimetrische Bestimmung:

	Angewandt. Aluminid	Abgelesen	% Titan
1.	0,0974 gr	{19,5 / 19,5} 19,5	52,2 %
2.	0,1000 gr	{20,5 / 21,0} 20,75	54,2 %

Mittel für Titan: 53,2%.

Mittel für **Titan** aus allen Werten: **51,71%**.

*) Substanz fein gepulvert.

**) S. u. bei der Zusammenstellung der Analysenwerte.

Bestimmung des Siliciumgehaltes.

	Angewandt. Aluminid	Gefundenes SiO_2	% Si
1.	0,1018 gr	0,0044 gr	2,03 %
2.	0,2217 gr	0,0128 gr	2,72 %
3.	0,2150 gr	0,0120 gr	2,62 %
4.	0,3051 gr	0,0180 gr	2,84 %

Mittel für Silicium: 2,55%.

Zusammenstellung der Werte für das Aluminid B:

Titan	51,71%
Aluminium	44,08%
Silicium	2,55%
Summe	98,34%

(Eisen und Stickstoff wurden nicht gefunden).

Diese Verbindung B, die also nach ihrer Zusammensetzung annähernd dem Aluminid A (53,72% Titan, 45,17% Aluminium und 1,31% Silicium) entspricht, also nach der Formel Al_3Ti_2 zusammengesetzt ist, leistet selbst in fein gepulvertem Zustand dem Sauerstoff bei Gebläsetemperatur Widerstand, ein Verhalten, das vielleicht mit dem höheren Siliciumgehalt zu erklären ist. Die gefundenen Werte sind:

1.	0,1250 gr	Aluminid	lieferten	0,1274 gr.
2.	0,1019 gr	„	„	0,1052 gr.
3	0,0997 gr	„	„	0,1026 gr.
Summe:	0,3266 gr	Aluminid	lieferten	0,3352 gr.

Also 0,0086 gr oder **2,57%** **Sauerstoffzunahme.**

Für die Verbrennung von 51,71% Titan zu TiO_2
44,08% Aluminium zu Al_2O_3
2,55% Silicium zu SiO_2

errechnet sich aber ein

Sauerstoffgehalt von **42,56%** für die entstehende Verbindung.

Der erhaltene Betrag erreicht also nicht den sechzehnten Teil des berechneten.

Das spez. Gew. für das Aluminid B wurde in folgender Weise bestimmt:

	I.	II.	III.
Gewicht d. Pyknometers	11,3577 gr	11,3579 gr	11,3577 gr
Gewicht d Pyknometers + Ti_2Al_3	12,0388 gr	12,0129 gr	11,9688 gr
Gewicht d. Pyknometers + Ti_2Al_3 + Wasser	21,8228 gr	21,8060 gr	21,7686 gr
Ti_2Al_3 angewandt . .	0,6811 gr	0,6550 gr	0,6111 gr
Gewicht des Wassers .	9,7840 gr	9,7931 gr	9,7998 gr
Volumen des Wassers	9,7974 ccm	9,8066 ccm	9,8143 ccm
Volumen des Pyknomet.	9,9961 ccm	9,9961 ccm	9,9961 ccm
Volumen des Ti_2Al_3 .	0,1987 ccm	0,1895 ccm	0,1818 ccm
Spez. Gew. des Ti_2Al_3	$\frac{0,6811 + 0,0012}{0,1987}$	$\frac{0,6550 + 0,0012}{0,1895}$	$\frac{0,6111 + 0,0012}{0,1818}$
=	= 3,434	= 3,463	= 3,447
Temperatur	18,0°	18,0°	18,5°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99863	0,99863	0,99853
Mittelwert	**3,448**		

Um mich zu überzeugen, dass das Aluminid ohne Einwirkung auf Wasser bleibt, stellte ich einen Reaktionsversuch mit Wasser an. Ich kochte 1,1193 gr 1 Stunde

lang und erhielt 1,1206 gr, also eine unbedeutende Einwirkung.

Eine Verunreinigung durch amorphe schwarze Substanz, wie im Fall des Aluminides A, konnte ich bei B nicht beobachten, auch nicht unter dem Mikroskop Die erhaltenen flimmernden Krystallblättchen des Materials B waren so klein, dass sich nur unter der Lupe Krystallflächen erkennen liessen. Im übrigen war das Aussehen der Masse schwarz mit einem Stich ins Graue. Ich vermisste bei B, wie schon erwähnt, die bei A im Sauerstoffstrom entstehenden prächtigen Anlauffarben der ungepulverten Krystallblättchen, dann die Fähigkeit, die A besass, in gepulvertem Zustand im Platintiegel mit glänzender Feuererscheinung (die leider meist nicht ohne Einwirkung auf den Platintiegel blieb) zu verbrennen. Sonst stimmten die chemischen Eigenschaften beider Produkte überein: Beide waren in ungepulvertem Zustand gegen Säuren, selbst gegen Königswasser inaktiv, in gepulvertem Zustand und in der Hitze trat mit Königswasser eine langsame Lösung ein. Die ungepulverten Produkte wurden nur von einem Gemisch von Flussäure und Salpetersäure, davon allerdings rasch und mit lebhaftem Aufschäumen, zumal in der Hitze, gelöst, ferner von Chlor in der Hitze und schliesslich von der Schmelze mit Kaliumbisulfat. (Dies war auch das Verfahren, das ich für die quantitativen Analysen dieser Substanzen einschlug). Auch starke Laugen wirken nicht ein. Die Materialien sind sehr spröde, dabei so hart, dass sie selbst in kleinen Krystallen Glas zu ritzen im Stande sind. Das Aluminid zeigt besonders beim Schlämmen in Wasser grosse Aehnlichkeit mit aus Aluminium auskrystallisiertem Silicium. Beide Körper zeigen, allerdings nur in fein gepulvertem Zustand, in eine Flamme gestreut, eine ähnliche, fast noch glänzendere Lichterscheinung als das amorphe Titan. Das krystallisierte Aluminid A zeigt, wie schon erwähnt, in ungepulvertem Zustand nach dem Erhitzen prachtvolle Anlauffarben in allen Nuancen des Spektrums; es ist mir sonst keine Substanz bekannt, die einen solch glänzenden Farbenschiller zeigt.

V.

Herstellung von geschmolzenem Titan.

Angewandte Apparatur, Ströme, Gase; Schmelze und Bearbeitung der Schmelzkuppen.

Mit den im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen über die zu verwendenden Schmelzmaterialien waren die Vorarbeiten abgeschlossen und es konnte nunmehr daran gedacht werden, die beschriebenen Produkte dem Endziel meiner Arbeit, der Herstellung reinen geschmolzenen Titanmetalls im elektrischen Lichtbogen zuzuführen.

Zunächst mussten hiezu die Materialien in eine widerstandsfähige Stiftform gebracht werden. Dies geschah in einer zerlegbaren Stiftpressform, in die ein Pressstempel eingepasst war. Zu den ersten Pressungen verwandte ich eine solche Form, die aus drei dicken Eisenplatten bestand, aus deren mittlerer ein Rechteck ausgeschnitten war, in dem, gut schliessend, sich der Presstempel bewegen liess. Die zusammengesetzte und fest verschraubte Form wurde mit 16—18 gr der amorphen fein gepulverten Substanz gefüllt, der Presstempel eingesetzt und das Ganze in einer Kniehebelpresse zusammengepresst. Beim Auseinanderheben der Form fand sich ein Stift, der sich aber als sehr wenig widerstandsfähig erwies. Wenn man ihn z. B. bloss an einem Ende fasste, brach er zumeist in der Mitte auseinander. Deshalb musste zu höheren Drucken übergegangen werden und eine diesen entsprechende kräftigere Form hergestellt werden. Es wurde aus bestem Werkzeugstahl ein Stück von etwa Ziegelsteingrösse mit zwei Handhaben gefertigt, das in der Mitte einen Schlitz hatte, der nach oben etwas konisch zulief. In diesen Schlitz

passte die eigentliche Form aus gleichem Material. Sie bestand aus drei Stahlplatten, deren mittlere etwa halb so dick wie die äussere war und einen rechteckigen Ausschnitt für den Presstempel besass. Die Platten waren untereinander durch sechs Bolzen gehalten Zu den Pressungen selbst wurde uns in entgegenkommendster Weise die grosse hydraulische Presse des mechanisch-technischen Laboratoriums der Hochschule zur Verfügung gestellt, die gestattete, Drucke bis zu 70000 Atm. auf die beschriebene Pressform wirken zu lassen. Eine Deformation derselben wurde dabei niemals bemerkt. Die konische Form des Ausschnitts, in den die innere Form eingedrückt wurde verhinderte dabei das Nachgeben der Platten in seitlicher Richtung. Die Stifte sind, in dieser Form gepresst, so hart, dass sie beim Oeffnen oft wie Glas klirrend aus der Form springen und nur mit Mühe zu zerbrechen sind. Die aus den Aluminiden hergestellten Stifte erreichen diese Härte nicht, vertragen aber immerhin z. B. das Fallenlassen aus $^1/_4$ Meter Höhe auf eine Holzplatte. Die Stifte hatten eine Länge von 15 cm, eine Breite von 0,6 cm, ihre Höhe ergab sich natürlich aus der angewandten Menge des Metallpulvers, bezw. dem aufgewandten Druck. Als am vorteilhaftesten für die Lichtbogenschmelze erwiesen sich die dünneren, d. h. in ihrem Querschnitt quadratischen Stifte.

Der zur Schmelze mit diesen Stiften verwandte Vakuumapparat lässt sich wie folgt beschreiben: Die äussere Form zeigt einen cylindrischen Körper aus doppelwandigem starkem Kupferblech mit zwei dachartigen Aufsätzen, deren Spitzen abgeplattet sind und die Einschraubgewinde für die Elektroden enthalten. Von diesen ist die untere, bei meinen Versuchen stets negative Elektrode, mit starken Hartgummidichtungen gegen den übrigen Körper abgedichtet und elektrisch isoliert. An der vorderen Seite des cylindrischen Mittelkörpers befand sich eine mit sechs Schrauben befestigte Messingplatte, deren Mitte ein etwa 8 cm Durchmesser besitzendes Schauglas aus geschmolzenem Quarz bildete. Wenn diese Platte vom Körper abgeschraubt

war, konnte man bequem mit beiden Armen in den Apparat hineinfassen. Der ganze so beschriebene Körper einschliesslich der Elektroden, jedoch ausschliesslich der Messing- und Quarzplatte war mit laufendem Wasser kühlbar, die negative Elektrode mit einem eigenen, aus einem gegen die Erde isolierten*) Behälter entnommenen Wasser. Ausserdem führte in das Innere des Apparates ein Anschlussrohr, das mit einem Druckschlauch an eine 1 HP elektrische Oelpumpe, wie sie zum Evakuieren der elektrischen Glühlampen Verwendung findet, angeschlossen war. Zwischen die Schlauchleitung war ein Quecksilbermanometer mit verschiebbarer Skala eingeschaltet, das beim Evakuieren des Körpers den Stand der Luftverdünnung anzeigte. Ein zweites in das Innere führendes Rohrstück hatte den Zweck, das Gas, das vor dem Evakuieren die Luft aus dem Apparat zu verdrängen hatte, einzuführen. Die Elektroden selbst waren versehen: an ihren äusseren Enden mit Ansätzen für die Kabel und Zu- und Ableitungen für das Kühlwasser, im Mittelstück mit einer Zahnstange, die durch ein feststehendes Triebrad mit isoliertem Handgriff bewegbar war und schliesslich im Innern mit einem abschraubbaren Stahlkopf, der wie die Patrone einer Drehbank konstruiert war und gestattete, bequem die Stifte zentral einzuspannen. Die Eindichtung der Elektroden besorgten gut aufsitzende oelgetränkte Stopfbüchsen.

An die Elektroden wurden ein Voltmeter angelegt, in den Stromkreis ein grosser Vorschaltwiderstand mit Sodalösungen eingeschaltet, in den ein grosser, isolierter Eisenkörper beliebig tief eingesenkt werden konnte, ferner ein Ampèremeter und ein Schalter. Die schon oben erwähnte Verdrängung der Luft aus dem Apparat wurde mit drei verschiedenen Gasen versucht, nämlich mit gereinigtem Wasserstoff, mit Stickstoff aus einer Bombe und schliesslich mit Ammoniak, ebenfalls aus einer Bombe. Der Wasserstoff bewährte sich weitaus am besten, er musste allerdings völlig

*) Da die Schmelzanlage unseres Laboratoriums Dreileitersystem besitzt (den positiven Pol an der Erde).

frei von Sauerstoff und Wasserdampf sein. Der Stickstoff verbindet sich im Vakuumofen etwas mit dem Titan und man erhält ein Metall von unschönem, messinggelbem Aussehen. Nicht bewährt hat sich Ammoniak, da es die Kupferapparatur merklich angreift und ausserdem bei Anwendung dieses Gases eine starke Bildung von Nebeln eintritt. Eine normale Schmelzung geschah in folgender Weise:

Nach Einspannen der Stifte, Anschluss der Kabel, sorgfältigem Aufschrauben der Verschlussplatte wurde bei geschlossener Zuleitung des Wasserstoffgases evakuiert bis auf etwa 15—10 mm, dann durch langsames Oeffnen des Quetschhahnes an der Gaszuleitung der Apparat ganz mit Wasserstoff gefüllt, der Hahn wieder geschlossen und nochmals evakuiert. Nun wurde der Tauchkörper im Fasswiderstand gerade mit der Sodalösung in Berührung gebracht, die Kühlung in Betrieb gesetzt und nach Einschalten des Stromes unter vorsichtiger Beobachtung die Elektroden genähert. Bei der Berührung tritt ein lebhaftes Aufblitzen ein. Ein rasches Zurückgehen der unteren Elektrode um 1—2 cm lässt einen gleichmässigen Bogen auftreten, dessen Länge beim Zusammenschmelzen des Materials durch Nachrücken der Elektroden gleich gehalten werden muss. Die bei den meisten Schmelzungen angewandten Ströme bewegten sich zwischen 15 und 20 Ampère*), waren also sehr gering im Vergleich zu den Schmelzversuchen, welche von anderer Seite mit Wolfram ausgeführt wurden und bei welchen man Stromstärken bis über 100 Amp anwenden musste, um die Schmelze des Metalls zu erreichen. Eine höhere Stromstärke — ich versuchte bis zu 150 Amp. anzuwenden — veranlasst besonders beim Schmelzen der Aluminide, bei denen das Aluminium verdampft, ein lebhaftes Spratzen des Materials, desgleichen tritt auch bei den reinen amorphen Titanmaterialien ein lebhaftes Verdampfen des Metalles selber ein. Für die beiden Gasvakua, Wasserstoff und Stickstoff, wurde je ein Versuch mit solch hohen Stromstärken gemacht und das dabei absichtlich er-

*) Bei 65 Volt Spannung.

zeugte Sublimat auf einem im Apparat befindlichen Uhrglas aufgefangen und analysiert. Es ergab sich, kolorimetrisch ermittelt, für das gelbgraue, locker pulverig aussehende Produkt ein Titangehalt von 83,6% für das im H-Vakuum erhaltene Sublimat, von 73,1% für das im Stickstoffvakuum entstandene, welch letztere Zahl die für Ti N berechnete von 77,5% annähernd erreicht.

(Angewandt 0,0500 gr, abgelesen 14,0 = 73,1% Titan).

(Die Prüfung auf Stickstoff bezw. Ammoniak durch Schmelze mit Kaliumhydroxyd ergab ein positives Resultat).

Für das erstere Sublimat (angewandt 0,0500 gr, abgelesen zweimal 16,0 = 83,6% Titan) wurde eine Erhitzung im Wasserstoffstrom durchgeführt, bei der das Gewicht nur unbedeutend abnahm (0,1000 gr auf 0,0998 gr) und mit dieser Menge eine Verbrennung im Sauerstoffstrom durchgeführt, bei der (unter der normalen Zunahme: 0,0998 gr in 0,1203 gr) 0,0227 gr Wasser = 2,60% absorbierten Wasserstoffs gefunden wurden, eine Menge, die sich ungefähr mit der normalen Wasserstoffabsorption deckt. Bei den Aluminiden war das verdampfte Aluminium im Sublimat deutlich nachweisbar.

Um zur Beschreibung der Schmelze zurückzukehren, so wurde der Strom in dem Moment ausgeschaltet, in dem sich eine gleichmässig runde und glatte Schmelzkuppe mit möglichst wenig kraterähnlichen Vertiefungen an beiden Elektroden gebildet hatte. Die Vakuumpumpe, die während des ganzen Prozesses mit höchster Geschwindigkeit gelaufen war, wurde erst abgestellt, wenn die Stifte ganz abgekühlt waren. Ebenso das Kühlwasser. Dann wurde der Apparat geöffnet, die Schmelzkuppen der Stifte mit der Beisszange abgezwickt, die Stifte gut nachgespannt und der ganze Prozess so oft wiederholt, bis die Stifte auf etwa 2 cm zusammengeschrumpft waren. Weiter konnte mit Rücksicht auf die Sicherheit der Fassungen nicht herunter gegangen werden. Die sich auf diese Weise ergebenden Rückstände konnten pulverisiert und wieder gepresst werden.

Die Schmelzkuppen, die meist nicht vollkommen metallisch blank, sondern mit einem dünnen Ueberzug von

Oxyd oder Nitrid bedeckt waren, zeigten erst nach Eintauchen in Säure oder Anfeilen eine silbergraue Farbe. Sie war bei den aus den Aluminiden erschmolzenen Materialien etwas dunkler.

Die Schmelzkuppen waren manchmal blasig und mit unreinen Partien durchsetzt. Zur Gewinnung von Analysenmaterial mussten sie auf der Schmirgelscheibe von den amorphen Partien, die sich beim Abschleifen deutlich in Farbe, Glanz und Härte unterschieden, befreit werden. Es zeigte sich dabei zumal auf dem rotierenden Schmirgel ein an die Ceritmetalle erinnerndes schönes Funkensprühen, das bei dem gepressten amorphen Material vollkommen fehlt. Das geschmolzene Material war sehr spröde, jedoch so hart, dass es Glas, selbst Stahl bequem ritzen konnte. Es gelang sogar, damit Glasplatten gut zu schneiden. Die grössten und reinsten Kuppen wurden zur Analyse und spez. Gew.-Bestimmung, die weniger grossen zur Bestimmung der spez. Wärme und der Verbrennungswärme benutzt. Das Material, in einer Gesamtmenge von etwas über 30 gr erhalten, konnte nach Zerschlagen im Diamantmörser in einer Achatschale gepulvert werden, wobei seine Farbe in ein dunkles Grau überging.

Mit diesem fein gepulverten Metall wurden die folgenden chemischen Eigenschaften ermittelt.

VI.

Untersuchung der geschmolzenen Materialien.

A. Chemische Eigenschaften.

Viele derselben decken sich mit denen des amorphen Materials. Es wird jedoch im Gegensatz zu jenen das geschmolzene Material nur von Königswasser und da nur beim Erwärmen und auch nicht ohne Rückstand gelöst. Dagegen reagiert das geschmolzene Material ebenso wie das amorphe mit Flussäure und Gemischen dieser Säure mit Salpetersäure und Salzsäure. Eine völlig klare Lösung ist jedoch nur durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat zu erhalten. In gepulvertem Zustand in eine Flamme gestreut verbrennt es mit überaus lebhaftem Funkensprühen, beim Aneinanderschlagen zweier Stücke oder Anschlagen mit einem Stahlgegenstand tritt ein ebensolches Sprühen auf. Im Chlorgas verbrennt es mit weisser, etwas ins Blaue spielender Flamme, jedoch setzt diese Reaktion erst bei der schwachen Rotglut ein; das gleiche gilt für Sauerstoff. Das Metallpulver mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Kaliumnitrat oder Kaliumpermanganat gemischt, explodiert bei geringem Erwärmen. Die Stücke und das Pulver sind vorzügliche Leiter der Elektrizität. Laugen greifen das Schmelzmaterial nicht an, auch nicht das aluminiumhaltige (aus den Aluminiden gewonnene). Die Werte für den bei der Verbrennung aufgenommenen Sauerstoff stimmen auch bei diesem reinsten Material unter Anwendung der normalen Verhältnisse nicht mit den für TiO_2 berechneten überein, nur die Verbrennung in der Sauerstoffbombe ergab Werte, welche dieser Oxydationsstufe entsprechen. Besser stimmen die Resultate bei der Verbrennung im Stickstoffstrom überein und es wird hier mit Genauigkeit die Bildung des

Nitrides TiN erreicht. Ein qualitativer Vorversuch durch Erhitzen des Metalles im Stickstoffstrom liess ein schwaches Aufglühen bei Rotglut erkennen, jedoch erachtete ich nach den Ergebnissen der Stickstoffabsorptionsmessung (s. u.) die eigentliche Bildungstemperatur des Nitrides aus geschmolzenem Material für erheblich höher gelegen, wofür ein Beweis der Umstand ist, dass nur in dem Produkt Stickstoff nachgewiesen werden konnte, welches auf Temperaturen von über 1000° erhitzt worden war. Wie schon oben kurz erwähnt, gelang es bei den Aluminiden nicht, alles Aluminium durch Verdampfen zu entfernen; es blieben etwa 3% hievon zurück, die schon genügten, um das spez. Gewicht um 0,126 gr zu erniedrigen (gegenüber dem des aluminiumfreien Materials). Dagegen konnte in dem reinsten geschmolzenen Material weder Stickstoff noch die Verunreinigungen des amorphen Materials, Aluminium, Silicium und Kohlenstoff (dieser wenigstens nicht in nennenswerter Menge) nachgewiesen werden. Von Eisen waren Spuren vorhanden. Die einzige wesentliche, jedoch nicht fernzuhaltende Verunreinigung war der Wasserstoff, der das reine Material in einer Menge von 1,56%, das aus den Aluminiden erhaltene in einer solchen von 1,07% begleitete.

Den Schmelzpunkt des Metalles kann man zu etwa 2200—2400° angeben; jedenfalls schmilzt das Titan bei einer niedrigeren Temperatur als das Wolfram (2850°).

B. Analysenwerte und Verbrennungen

a) Der aus den amorphen Materialien erhaltenen Schmelzprodukte.

Im Folgenden die genauen Ergebnisse der Untersuchungen, zunächst für das aus dem amorphen Titanmetall erschmolzene Produkt.

Gravimetrische Untersuchung (Ammoniakfällung):

	Angewandtes Metall	Gefundene TiO_2	% Titan
1.	0,1000 gr	0,1637 gr	97,93 %
2.	0,0726 gr	0,1165 gr	96,04 %
3.	0,1076 gr	0,1772 gr	98,51 %
4.	0,0942 gr	0,1546 gr	98,20 %
Mittel:			**Titan = 97,67 %**

Die ziemlich schwankenden Werte sind wohl daraus zu erklären, dass nicht alle untersuchten Schmelzkuppen gleich rein waren. Auch Titrimetrie und Kolorimetrie ergaben nicht ganz einheitliche Zahlen, jedoch weichen die Mittelwerte aus den einzelnen Arten der Bestimmung nicht sonderlich ab.

Titrimetrische Untersuchung:

	Angewandtes Metall	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ Lsg.	% Titan
1.	0,2000 gr	40,7 ccm	97,75 %
2.	0,1313 gr	26,5 ccm	96,99 %
Mittel:			**Titan = 97,37 %**

Kolorimetrische Untersuchung:

	Angewandtes Metall	Abgelesen	% Titan
1.	0,1000 gr	$\left\{\begin{matrix}37,5\\37,5\end{matrix}\right\}$ 37,5	97,9 %
2.	0,1000 gr	37,0	96,6 %
3.	0,1000 gr	$\left\{\begin{matrix}37,0\\37,5\end{matrix}\right\}$ 37,25	97,3 %
Mittel:			**Titan = 97,2 %**

Mittel aus allen Werten für **Titan = 97,41 %.**

Die Verbrennungen unter Bestimmung des Wasserstoffes und Kohlenstoffes ergaben (unter Anwendung eines Quarzrohres und des Gebläses):

	Angew. Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % H_2	Gefund. Kohlensäure	= % C
1.	0,1000 gr	0,1493 gr	0,0169 gr	1,89 %	0,0010 gr	0,27 %
2.	0,1000 gr	0,1546 gr	0,0093 gr	1,04 %	0,0010 gr	0,27 %
3.	0,1000 gr	0,1491 gr	0,0156 gr	1,74 %	0,0013 gr	0,35 %
Summe bezw. Mittel:	**0,3000 gr**	**0,4533 gr**	**Wasserstoff:**	**1,56 %**	**Kohlenstoff:**	**0,30 %**

Also ergibt sich für das Mittel des Sauerstoffgehaltes für das 97,41%ige Material:

$$\frac{0{,}1533 \cdot 100}{0{,}4533 \cdot 0{,}9741} = \mathbf{34{,}64\,\%\ Sauerstoffgehalt.}$$

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Zusammenstellung der Ergebnisse:

97,41% Titan
1,56% Wasserstoff
0,30% Kohlenstoff

Summe 99,27%.

(Stickstoff, Eisen und Silicium wurden nicht gefunden).

Nachdem die Verbrennung des Materials in der kalorimetrischen Bombe, wie die folgenden Zahlen zeigen, unerwarteterweise einen Wert ergaben, der über dem für TiO_2 berechneten liegt, wage ich es nicht, den von dieser Summe von 99,27% noch fehlenden Betrag von 0,73% als Sauerstoff zu bezeichnen, wie dies bei den amorphen Materialien geschehen ist, und erachte ich es aus dem angegebenen Grund eher für möglich, dass die analytisch ermittelte Zahl für Titan zu niedrig erhalten ist. (Stickstoff konnte, wie schon bemerkt, nicht nachgewiesen werden). Die sich bei der Verbrennung in der Bombe ergebenden Zahlen waren:

1.	0,7274 gr	Metall ergaben	1,2357 gr Oxyd
2.	0,5488 gr	„ „	0,9322 gr „
3.	0,6561 gr	„ „	1,0185 gr „
Mittel:	1,9323 gr	Metall ergaben	3,1864 gr Oxyd

Also 1,2541 gr Sauerstoffaufnahme.

Durch die Analysen des Verbrennungsproduktes wurde ein Eisengehalt von 0,61% entsprechend 0,88% Fe_2O_3 festgestellt (hineingekommen durch den Eisenzünddraht) der von dieser Zahl mit 0,0279 gr abzuziehen ist. Dagegen ist für den wegoxydierten Wasser- und Kohlenstoff 0,0301 gr bezw. 0,0058 gr zu addieren. Die Zahl für den aufgenommenen Sauerstoff ist sodann 1,2621 gr.

Dies ist in Prozenten ausgedrückt:

$$\frac{1{,}2621 \cdot 100}{3{,}1864 \cdot 0{,}9741} = \textbf{40,66\% Sauerstoffgehalt.}$$

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Die für dieses Material ermittelten physikalischen Grössen werde ich zusammen mit den Zahlen mitteilen, die ich für die aus den Aluminiden erhaltenen Schmelzprodukte erhielt.

b) Der aus den Aluminiden erhaltenen Schmelzprodukte.

Es erübrigt noch, die Analysenzahlen für diese anzugeben.

Die Trennungen für Titan und Aluminium für dieses Material wurden nach der Soda-Borax-Methode ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

	Angewandt. Metall	Gefund. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
1.	0,1000 gr	0,1598 gr	95,62%	Al nicht bestimmt	
2.	0,0886 gr	0,1407 gr	94,99%	0,0039 gr	2,32%
3.	0,0904 gr	0,1454 gr	96,19%	0,0055 gr	3,24%
Mittel:		für **Titan:**	95,60%	für **Alum.:**	2,78%

Eine titrimetrische Bestimmung wurde für dieses Material nicht ausgeführt; dagegen ergab die Kolorimetrie:

	Angewandtes Metall	Abgelesen	% Ti
1.	0,1000 gr	36,5 / 36,5 / 36,0 } 36,3	94,9 %
2.	0,1000 gr	36,5 / 36,5 } 36,5	95,3 %
		Mittel für Ti = 95,1 %	

Mittel aus allen Werten für **Titan: 95,40%**.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom unter den üblichen Versuchsbedingungen ergab eine um fast 5% niederere Zahl als das reine Material (ein Umstand, der evtl. darauf hinweist, dass das Aluminium die Schuld an der unvollständigen Verbrennung des Titans trägt). Die ermittelten Zahlen waren:

	Angew. Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % H_2	Gefund. Kohlensäure	= % C
1.	0,1000 gr	0,1386 gr	0,0103 gr	1,15 %	0,0013 gr	0,35 %
2.	0,0552 gr	0,0784 gr	0,0049 gr	0,99 %	0,0010 gr	0,49 %
Summe bezw. Mittel	**0,1552 gr**	**0,2170 gr**	**Mittel für H_2:**	**1,07 %**	**Mittel für C:**	**0,42 %**

Also eine **Sauerstoffaufnahme von 0,0618 gr.**

Demnach beläuft sich der Sauerstoffgehalt des entstandenen Oxydes für das 95,40%ige Material auf:

$$\frac{0{,}0618 \cdot 100}{0{,}2170 \cdot 0{,}9540} = 29{,}85\,\%$$ **Sauerstoffgehalt.**

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Zusammenstellung der Resultate für das aus den Aluminiden geschmolzene Titan:

95,40% Titan
2,78% Aluminium
1,07% Wasserstoff
0,42% Kohlenstoff

Summe 99,67%.

(Stickstoff, Eisen und Silicium wurden nicht gefunden).

Für das reine geschmolzene Titan wurde weiterhin eine Erhitzung im Stickstoffstrom unter den beim technischen amorphen Material geschilderten Bedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse der Stickstoffaufnahme und -abgabe sind in folgenden Tabellen niedergelegt.

Stickstoffaufnahme:

	I.	II.	III.	Summe bzw. Mittelwert
Angewandtes Metall	0,1947 gr	0,0878 gr	0,1779 gr	0,5894 gr
Uebergegangen in	0,2483 gr	0,1105 gr	0 2306 gr	0,1290 gr
Also Stickstoff	0,0536 gr	0,0227 gr	0,0527 gr	
Dauer der Erhitzung	2 h 45 min.	2 h 45 min.	2 h 30 min.	
Höchste Stromstärke	34,5 Amp.	33,5 Amp.	34,0 Amp.	
Höchste Temperatur	1360°	1340°	1300°	1335°
Grösste Absorption bei	Nicht beobachtet		1220°	1220°

In der zusammen angewandten Substanz von 0,4604 gr sind 0,4604 · 0,9741 = 0,4492 gr reines Titan enthalten, die die 0,1290 gr Stickstoff aufnehmen, also in 0,5782 gr reinen Nitrides übergehen, was einem **Stickstoffgehalt** von **23,31**% entspricht (für **Ti N** berechnet **22,58**%). Die Stickstoffabgabe war in Abweichung von dem für das amorphe Material gefundenen grösseren Wert um $^1/_3$% kleiner als die für die Aufnahme gefundene Zahl. Es wurden 5 Erhitzungen ausgeführt, von denen die drei folgenden brauchbare Zahlen ergaben (die Apparatur war dieselbe wie beim amorphen Material, desgleichen die Reinigung und Messung des Gases):

	I.	II.	III.	Summe bzw. Mittel
Angewandte Substanz	0,1083 gr	0,1142 gr	0,1395 gr	0,3620 gr
Abgegebene Menge N	20,8 ccm = 0,0231 gr	22,1 ccm = 0,0245 gr	26,8 ccm = 0,0298 gr	0,0774 gr
Verunreinigung an O	5,5 ccm	3,6 ccm	10,0 ccm	
Verunreinigung an CO	11,2 ccm	13,6 ccm	16,6 ccm	
Temperatur bei d. Ablesung	19,5°	19,5°	18,0°	
Barometerstand bei d. Ablesung	721,4 mm	721,5 mm	720,2 mm	
Dauer der Erhitzung	3 h 00 min.	2 h 40 min.	2 h 45 min.	
Höchste Temperatur	1100°	1120°	1120°	1115°
Höchste Stromstärke	34,0 Amp.	34,0 Amp.	34,5 Amp.	34,0 Amp.
Beginn der Gasentwicklung bei	440°	480°	480°	470°
Grösste Gasentwicklung bei	660°	650°	650°	650°
Aufhören d. Gasentwicklung bei	1000°	1000°	1000°	1000°

Demnach ergeben 0,3620 gr unreinen Nitrides oder 0,3620 gr · 0,9741 = 0,3526 gr reinen Nitrides 0,0774 gr Stickstoff ab. Dies entspricht einem **Stickstoffgehalt von 21,95%** (berechnet für **Ti N 22,58%**).

C. Physikalische Konstanten.

Von den physikalischen Konstanten wurden nur das spezifische Gewicht für das reine und für das mit Aluminium verunreinigte Schmelzprodukt eigens bestimmt, die Ver-

brennungs- und spezifische Wärme wurde nur für das erstere bestimmt. Die spezifische Gewichtsbestimmung geschah mit den gepulverten Materialien, wie bei dem amorphen Metall im Muthmann'schen Pyknometer. Für das reine Material wurde gefunden:

	I.	II.	III.
Gewicht des Pyknometers	11,3603 gr	11,3595 gr	11,3590 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan	12,3779 gr	12,2363 gr	11,7558 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan + Wasser	22,1630 gr	22,0488 gr	21,7558 gr
Titan angewandt	1,0176 gr	0,8768 gr	0,5081 gr
Gewicht d. Wassers	9,7851 gr	0,8125 gr	9,8887 gr
Volum. d. Wassers	9,8024 ccm	9,8299 ccm	9,9044 ccm
Volumen des Pyknometers	10,0011 ccm	10,0011 ccm	10,0011 ccm
Volumen d. Titans	0,1987 ccm	0,1712 ccm	0,0967 ccm
Spez. Gew. d. Titans	$\frac{1,0176+0,0012}{0,1987}$ =	$\frac{0,8768+0,0012}{0,1712}$ =	$\frac{0,5081+0,0012}{0,0967}$ =
=	= 5,127	= 5,129	= 5,266
Temperatur	20,0°	20,0°	19,0°
Dabei Dichte des luftfr. Wassers	0,99824	0,99824	0,99843
Mittelwert		**5,174**	
Daraus berechnetes **Atomvolumen**		**9,304**	

Für das mit 2,78% Aluminium verunreinigte aus den Aluminiden erhaltene Schmelzprodukt ergab sich, wie leicht erklärlich, ein um 0,12% niederer Wert:

	I.	II.	III.
Gewicht des Pyknometers	11,3586 gr	11,3581 gr	11,3582 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan	12,1660 gr	11,7484 gr	11,5617 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan + Wasser	21,9878 gr	21,6556 gr	21,5080 gr
Titan angewandt	0,8074 gr	0,3903 gr	0,2035 gr
Gewicht d. Wassers	9,8218 gr	9,9072 gr	9,9463 gr
Volum. d. Wassers	9,8393 ccm	9,9218 ccm	9,9618 ccm
Volumen des Pyknometers	10,0011 ccm	10,0011 ccm	10,0011 ccm
Volumen d. Titans	0,1618 ccm	0,0793 ccm	0,0393 ccm
Spez. Gew. d. Titans	$\frac{0,8074+0,0012}{0,1618}$	$\frac{0,3903+0,0012}{0,0793}$	$\frac{0,2035+0,0012}{0,0393}$
=	= 4,997	= 4,937	= 5,209
Temperatur	20,0°	18,5°	19,0°
Dabei Dichte des luftfr. Wassers	0,99824	0,998532	0,99843
Mittelwert		**5,048**	
Daraus berechnetes **Atomvolumen**		**9,536**	

In der Literatur konnte ich Angaben über das spezifische Gewicht eines geschmolzenen Titans nicht finden.

Das von mir ermittelte **Atomvolumen von 9,304** gegen das in der graphischen Darstellung der Atomvolumina von L. Meyer angegebene von 12,0 fügt sich sehr gut in die Kurve ein, zumal wenn man beachtet, dass der in der Kurve für das folgende Element Vanadium angegebene Wert nach den Arbeiten von W. Muthmann, L. Weiss und R. Riedelbauch[1]) um einen ähnlichen Betrag zu hoch angenommen ist.

Die nächste Konstante, die jedoch lediglich für das reinste Material ermittelt wurde, war die spez. Wärme. Bezüglich der Art der Bestimmung derselben verweise ich abermals auf die soeben zitierte Arbeit in Liebigs Annalen[2]), in der sich genaue Angaben über die Ausführung der spezifischen Wärmebestimmung vorfinden. Dabei musste jedoch der Wasserwert von neuem ermittelt werden, da ein anderes Dewar'sches Gefäss zur Verwendung kam. Es wurden für denselben die folgenden Zahlen ermittelt (für den Versuch wurde völlig chemisch reines Silber in 10 Kugeln von zusammen 8,1598 gr Gewicht benützt, für die Rechnung bildete die von Bunsen für die spez. Wärme des Silbers angegebene Zahl von 0,0559 die Grundlage):

	I.	II.	III.
Gewicht des Silbers . .	8,1598 gr	8,1598 gr	8,1598 gr
Angew. Menge Wasser .	100,0 gr	100,0 gr	100,0 gr
Anfangstemperatur . .	16,155°	16,330°	16,380°
Endtemperatur	16,505°	16,670°	16,745°
Korrektur	— 0,005°	+ 0,003°	— 0,020°
Korrigierte Differenz . .	0,345°	0,343°	0,345°
Spez. Wärme d. Wassers b. 16°*)	1,0034	1,0034	1,0034
Barometerstand	721,5 mm	723,0 mm	723,0 mm
Dabei Siedepunkt d. Wassers**)	98,556°	98,613°	98,613°
Gef. Wasserwert d. Gefässes	8,14	8,62	7,91
Mittelwert		**8,22**	

[1]) Liebigs Ann. 355. 71. 1907.
[2]) L. c. 74.

*) Nach Bosscha (Tab. von Börnstein und Landolt).
**) Nach Regnault berechnet von Broch (Tab. v. Börnstein und Landolt).

Unter Benützung dieses Wertes ergaben sich für die **spezifische Wärme des reinsten Titans** die in nachfolgender Tabelle angeführten Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandte Substanz . . .	7,4681 gr	7,2562 gr	7,4135 gr	7,3362 gr	7,5388 gr
Angewandte Menge Wasser .	100,0 gr	100,0 gr	100,0 gr	100,0 gr	100,0 gr
Anfangstemperatur	20,420°	20,190°	20,001°	19,240°	19,735°
Endtemperatur	21,165°	20,999°	20,786°	20,010°	20,520°
Korrektur	+0,020°	+0,003°	−0,030°	−0,030°	−0,010°
Korrigierte Differenz . . .	0,765°	0,812°	0,755°	0,740°	0,775°
Spez. Wärme des Wassers bei der abgelesenen Temperatur	1,0046	1,0045	1,0044	1,0044	1,0044
Wasserwert des Gefässes . .	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Barometerstand	723,0 mm	723,5 mm	723,5 mm	722,5 mm	722,5 mm
Dabei Siedepunkt des Wassers	98,613°	98,632°	98,632°	98,594°	98,594°
Spez. Wärme des Titans . .	0,1437	0,1408	0,1421	0,1394	0,1430
Mittelwert			**0,1418**		
Daraus berechn. **Atomwärme** .			**6,830**		

Nilson und Petterson[1]) fanden dagegen für ein 94,73%iges amorphes Metall die Werte 0,1125 bezw. 0,1288, woraus sich Atomwärmen von 5,40 bezw 6,18 errechnen.

Die Bestimmung der **Verbrennungswärme** des gleichen Materials (in gepulvertem Zustand) ergab bei fünf Versuchen die folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandte Substanz .	0,7274 gr	0,7124 gr	0,5488 gr	0,6561 gr	0,6143 gr
Anfangstemperatur . .	19,930°	20,460°	19,343°	20,855°	18,300°
Endtemperatur	20,485°	21,005°	19,765°	21,353°	18,765°
Korrektur	— 0,005°	+ 0,010°	+ 0,003°	+ 0,015°	+ 0,012°
Korrigierte Differenz .	0,550°	0,555°	0,425°	0,513°	0,477°
Entwickelte Wärme . .	1492,6 cal	1506,2 cal	1153,4 cal	1392,2 cal	1294,5 cal
Wärme aus Titan . . .	1448,1 cal	1461,7 cal	1108,9 cal	1347,7 cal	1250,0 cal
Verbrennungswärme d. Ti	1,991 Cal	2,052 Cal	2,021 Cal	2,054 Cal	2,035 Cal
Verbrennungswärme pro Aequivalent	23,965 Cal	24,694 Cal	24,313 Cal	24,720 Cal	24,488 Cal
Mittelwert für die Verbrennungswärme			**2,031 Cal**		
Mittelwert f. d. Verbrenn.-Wärme pro Aequivalent	—	—	**24,443 Cal**	—	—

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie I. 27.

In der Literatur konnte ich Angaben über die Verbrennungswärme des Titans nicht finden.

Die Analyse des Verbrennungsproduktes ergab 0,61% Eisen = 0,88% Fe_2O_3, der Titangehalt wurde nach dem Aufschliessen durch Fällung mit Ammoniak ermittelt. Man fand:

Angewandtes Verbrennungsprodukt	Gefundene TiO_2
0,1216 gr	0,1227 gr
0,1543 gr	0,1551 gr
Summe 0,2759 gr	0,2779 gr
	(= 0,0020 gr zuviel)

Es fand also eine vollkommene Verbrennung zum Dioxyd statt.

VII.

Zusammenfassung.

Mit diesen Bestimmungen glaubte ich meine Arbeit als abgeschlossen betrachten zu können.

Ich erachte, um das Ergebnis kurz zusammenzufassen, nach dem Mitgeteilten die Möglichkeit für gegeben, das amorphe **Titanmetall** in fast reinem Zustand **geschmolzen** erhalten und so ein Produkt bekommen zu können, das von den dem amorphen Material anhaftenden Verunreinigungen nur mehr den absorbierten Wasserstoff enthält. Dass es noch gelingen wird, auch diese Verunreinigung fernzuhalten, halte ich durchaus nicht für unmöglich.

VIII.

Anhang.

Als Anhang an meine Untersuchungen möchte ich die Analysenwerte angeben, die ich gegen Schluss meiner Arbeit für ein technisches geschmolzenes Material ermittelte, das mir eine deutsche Fabrik, die sich speziell mit der Herstellung hauptsächlich metallurgischer Titanpräparate befasst, in liebenswürdiger Weise in ausgiebiger Menge zur Verfügung stellte. Nach Angaben der Fabrik, die mir zwei Präparate, eines — als Material A bezeichnet — als festen geschmolzenen Klumpen, ein zweites — als Material B bezeichnet — in gepulverter Form übersandte, waren die Produkte „nach einem aluminothermischen Verfahren Patent Kühne D. R. P. No. 179403"*) hergestellt. Die von der Fabrik für das eine Material angegebene Analyse weicht bezüglich der Werte für Titan und Aluminium um ein erhebliches von den von mir erhaltenen ab, ein Beweis für die grosse Schwierigkeit und Ungenauigkeit, die die alte Trennungsmethode für Titan und Aluminium bietet. In gebe im Folgenden zunächst die Werte, die mir die Fabrik für das Material B angab (für das Material A war eine Analyse nicht gegeben):

Titan	92,45%
Aluminium	0,35%
Eisen	3,35%
Silicium	2,78%
Kohlenstoff	0,78%
Summe	99,71%

Spezifisches Gewicht 4,8.

*) Vom 21. Mai 1904.

A. Analysen und Verbrennungen.

Hieran gleich anschliessend gebe ich die für das gleiche **Material B** von mir ermittelten Resultate:

Trennung von Titan und Aluminium:

	Angewandtes Metall	Gefund. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
	Nach der modifizierten Gooch'schen Methode:				
1.	0,1306 gr	0,1701 gr	78,22 %	0,0393 %*)	15,95 %
2.	0,2055 gr	0,2671 gr	78,07 %	0,0629 %*)	16,23 %
	Nach der Soda-Borax-Methode.				
3.	0,2049 gr	0,2644 gr*)	77,50 %	0,0658 gr	17,02 %
	Mittel: **77,93 % Titan** und **16,40 % Aluminium.**				

Kolorimetrie:

	Angewandtes Metall	Abgelesen:	% Titan
1.	0,2250 gr	$\left\{\begin{matrix}67,0\\67,5\end{matrix}\right\}$ 67,25	78,1 %
2.	0,2212 gr	$\left\{\begin{matrix}66,0\\66,0\end{matrix}\right\}$ 66,0	77,9 %
		Mittel für **Titan** = **78,0 %**	

Mittel aus allen Werten für **Titan: 77,96 %.**

Bestimmung des Eisens:

	Angewandtes Metall	Gefundenes Fe_2O_3	% Eisen
1.	0,1135 gr	0,0053 gr	3,25 %
2.	0,1800 gr	0,0085 gr	3,31 %
		Mittel für **Eisen** = **3,28 %**	

*) Nach Abzug der dem Eisengehalt von 3,28 % entsprechenden Menge Fe_2O_3 von 4,69 %.

Bestimmung des Siliciums:

	Angewandtes Metall	Gefundene SiO_2	% Silicium
1.	0,1135 gr	0,0042 gr	1,76 %
2.	0,1800 gr	0,0057 gr	1,50 %
		Mittel für **Silicium** = **1,63 %**	

Verbrennungen im Sauerstoffstrom unter Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes.

Diese wurden in jeweils 2 Porzellanschiffchen (dreimal) ausgeführt, die für Wasser und Kohlensäure gefundenen Zahlen beziehen sich also auf die Summe der Schiffcheninhalte. Die übrigen Bedingungen waren die gleichen wie die für meine amorphen und geschmolzenen Materialien angewandten:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % H_2	Gefund. Kohlensäure	= % C
1.	0,4650 gr	0,5587 gr				
2.	0,4170 gr	0,5104 gr				
1.Summe	0,8820 gr	1,0691 gr	0,0076 gr	0,096 %	0,0104 gr	0,32 %
3.	0.1773 gr	0,2070 gr				
4	0,1613 gr	0,1907 gr				
2.Summe	0,3386 gr	0,3977 gr	0,0024 gr	0,079 %	0,0053 gr	0,43 %
5.	0,3220 gr	0,3820 gr				
6.	0,2894 gr	0,3412 gr				
3.Summe	0,6114 gr	0,7232 gr	0,0031 gr	0,057 %	0,0111 gr	0,49 %
Totalsumme	**1,8320 gr**	**2,1900 gr**	**Mittel für H_2:**	**0,08 %**	**Mittel für C:**	**0,41 %**

Demnach beträgt das Mittel des Sauerstoffgehaltes für das Verbrennungsprodukt des 77,96%igen Materials für den Fall, dass aller Sauerstoff an Titan gebunden wurde:

$$\frac{0{,}3580 \cdot 100}{2{,}1900 \cdot 0{,}7796} = \mathbf{20{,}97\%\ Sauerstoffgehalt.}$$

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Unter Anwendung eines Platintiegels und nach langem Erhitzen auf einem Gebläse wurde die folgende um 2% höhere Zahl erhalten:

0,1306 gr	Metall	übergegangen	in	0,1618 gr	Oxyd.
0,2055 gr	„	„	„	0,2494 gr	„
0,2049 gr	„	„	„	0,2479 gr	„
Summe: 0,5410 gr	Metall	übergegangen	in	0,6591 gr	Oxyd.

Also 0,1181 gr aufgenommener Sauerstoff.

Also Mittel des Sauerstoffgehaltes:

$$\frac{0{,}1181 \cdot 100}{0{,}6591 \cdot 0{,}7796} = \mathbf{23{,}04\%\ Sauerstoffgehalt.}$$

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

In der folgenden Zusammenstellung der Werte für Material B führe ich den Wert für Kohlenstoff an, den für Wasserstoff ermittelten Wert von 0,08% dagegen nicht, da er wohl kaum den auch bei einem blinden Versuch zu ermittelnden überschreiten dürfte.

77,96%	Titan
16,40%	Aluminium
3,28%	Eisen
1,63%	Silicium
0,41%	Kohlenstoff
Summe 99,68%	

(Stickstoff war nicht nachzuweisen).

Für das in Stücken erhaltene **Material A** wurden folgende Werte gefunden, die allerdings nicht wesentlich von den mit Material B ermittelten abweichen:

Trennung von Titan und Aluminium:

	Angewandtes Metall	Gefund. TiO_2 = % Ti		Gef. Al_2O_3 = % Al	
	Geänderte Gooch'sche Methode:				
1.	0,1730 gr	0,2272 gr	78,90%	0,0460 gr*)	14,09%
2.	0,1179 gr	0,1536 gr	78,28%	0,0307 gr*)	13,82%
	Soda-Borax-Methode:				
3.	0,1218 gr	0,1608 gr*)	79,21%	0,0338 gr	14,72%

Mittel für **Titan: 78,80%** und **Aluminium: 14,21%**.

Kolorimetrie:

Angewandtes Metall	Abgelesen:	Prozente Titan
0,1514 gr	$\left\{\begin{matrix}45,5\\46,0\end{matrix}\right\}$ 45,75	78,5 %

Mittel aus allen Werten für **Titan: 78,72%**.

Bestimmung des Eisens:

	Angewandtes Metall	Gef. Fe_2O_3	Prozente Eisen
1.	0,1541 gr	0,0080 gr	3,63 %
2.	0,1903 gr	0,0107 gr	3,95 %

Mittel für **Eisen: 3,79%**.

Bestimmung des Siliciums:

	Angewandtes Metall	Gef. SiO_2	Proz. Silicium
1.	0,1541 gr	0,0059 gr	1,80 %
2.	0,1903 gr	0,0073 gr	1,80 %

Mittel für **Silicium: 1,80%**.

*) Nach Abzug der dem Eisengehalt von 3,79 % entsprechenden Menge von 5,42 % Fe_2O_3.

Verbrennung im Sauerstoffstrom unter Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes.

(Dreimal ausgeführt wie für Material B).

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in	Gefundenes Wasser	= % H_2	Gefund. Kohlensäure	= % C
1.	0,1542 gr	0,1822 gr				
2.	0,1287 gr	0,1513 gr				
1. Summe	0,2829 gr	0,3335 gr	0,0032 gr	0,13 %	0,0080 gr	0,77 %
3.	0,2278 gr	0,2700 gr				
4.	0,2379 gr	0,2783 gr				
2. Summe	0,4657 gr	0,5483 gr	0,0048 gr	0,12 %	0,0131 gr	0,76 %
5.	0,2213 gr	0,2521 gr				
6.	0,1872 gr	0,2392 gr				
3. Summe	0,4085 gr	0,4913 gr	0,0066 gr	0,18 %	0,0133 gr	0,88 %
Totalsumme	**1,1571 gr**	**1,3731 gr**	**Mittel für H_2:**	**0,14 %**	**Mittel für C:**	**0,80 %**

Also 0,2160 gr Sauerstoffaufnahme.

Mittel des Sauerstoffgehaltes für das Verbrennungsprodukt des 78,72%igen Materials, für den Fall, dass aller Sauerstoff an Titan gebunden ist:

$$\frac{0{,}2160 \cdot 100}{1{,}3731 \cdot 0{,}7872} = \mathbf{19{,}98\,\%\ Sauerstoff.}$$

(TiO_2 enthält 39,93% Sauerstoff).

Im Platintiegel auf dem Gebläse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Angewandtes Metall	Uebergegangen in
1.	0,1730 gr	0,2211 gr
2.	0,1179 gr	0,1432 gr
3.	0,1218 gr	0,1569 gr
Summe:	0,4127 gr	0,5212 gr
Also Sauerstoffaufnahme:		0,1085 gr

Also Mittel des Sauerstoffgehaltes:

$$\frac{0{,}1085 \cdot 100}{0{,}5212 \cdot 0{,}7872} = \mathbf{26{,}44\%\ Sauerstoff.}$$

(TiO_2 = 39,93% Sauerstoff).

Die Zusammensetzung des Materials A ist demnach (ich lasse auch hier den für Wasserstoff ermittelten Wert von 0,14% aus dem gleichen Grund wie bei Material B weg):

78,72% Titan
14,21% Aluminium
3,79% Eisen
1,80% Silicium
0,80% Kohlenstoff

Summe 99,32%

(Stickstoff wurde nicht gefunden).

Die chemischen Eigenschaften sind für die beiden Materialien im allgemeinen sowohl unter sich die gleichen, als auch mit denen des von mir geschmolzenen aluminiumhaltigen Titans gleich. Hervorzuheben ist lediglich die überaus schwere Löslichkeit beider in Königswasser, der Lichteffekt bei der Verbrennung, besonders bei Material A, dann die Elektrizitätsleitfähigkeit beider, das Funkengeben beim Anschlagen mit Stahl oder der Stücke untereinander und die Härte, die gestattet, bequem Glas zu ritzen. An Farbe zeigen beide ein kräftiges Grau, Material A (in

Stücken) ist etwas heller. Unter der Lupe zeigen beide Körper in gepulvertem Zustande das Aussehen kleiner blättriger Schuppen.

B. Physikalische Konstanten.

Von diesen wurde für beide Materialien das spezifische Gewicht ermittelt. Es differiert um 0,1 von einander und für das Material B um denselben Betrag von dem von der Fabrik angegebenen. Die Werte sind für beide Materialien in den folgenden Tabellen angeführt:

Material B	**Spezifische Gewichtsbestimmung:**		
Bestimmung:	I.	II.	III.
Gewicht des Pyknometers	11,3572 gr	11,3613 gr	11,3598 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan	12,5773 gr	12,5825 gr	12,2192 gr
Gewicht d. Pyknom- + Titan + Wasser	22,2994 gr	22,3039 gr	22,0194 gr
Titan angewandt	1,2201 gr	1,2212 gr	0,8595 gr
Gewicht d. Wassers	9,7221 gr	9,7214 gr	9,8001 gr
Volum. d. Wassers	9,7355 ccm	9,7366 ccm	9,8154 ccm
Vol. d. Pyknometers	9,9961 ccm	9,9961 ccm	9,9961 ccm
Volumen des Titans	0,2606 ccm	0,2595 ccm	0,1807 ccm
Spez. Gewicht des Titans	$\frac{1,2201+0,0012}{0,2606}$	$\frac{1,2212+0,0012}{0,2595}$	$\frac{0,8595+0,0012}{0,1807}$
=	= 4,687	= 4,709	= 4,655
Temperatur	18,0°	19,0°	19,0°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99863	0,99844	0,99844
Mittelwert:		**4,684**	

Material A	Spezifische Gewichtsbestimmung:		
Bestimmung:	I.	II.	III.
Gewicht des Pyknometers	11,3575 gr	11,3571 gr	11,3575 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan	13,7380 gr	12,2366 gr	12,7352 gr
Gewicht d. Pyknom. + Titan + Wasser	23,2319 gr	22,0346 gr	22,4274 gr
Titan angewandt	2,3805 gr	0,8795 gr	1,3777 gr
Gewicht d. Wassers	9,4939 gr	9,7980 gr	9,6922 gr
Volum. d. Wassers	9,5088 ccm	9,8112 ccm	9,7064 ccm
Vol. d. Pyknometers	9,9961 ccm	9,9961 ccm	9,9961 ccm
Volumen des Titans	0,4873 ccm	0,1849 ccm	0,2897 ccm
Spez. Gewicht des Titans	$\frac{2,3805+0,0012}{0,4873}$	$\frac{0,8795+0,0012}{0,1849}$	$\frac{1,3777+0,0012}{0,2897}$
=	= 4,887	= 4,762	= 4,759
Temperatur	19,0°	18,0°	18,5°
Dabei Dichte des luftfreien Wassers	0,99844	0,99863	0,99853
Mittelwert:		**4,803**	

Schliesslich wurde noch ein Reaktionsversuch mit siedendem Wasser (einstündiges Kochen) angestellt, bei dem für einen angewandten Betrag von 1,0263 gr des Materials B nach dem Kochen 1,0255 gr — also etwas weniger —, ferner für einen angewandten Betrag von 1,5433 gr von Material A nach dem Kochen 1,5402 gr — also ebenfalls etwas weniger — erhalten wurden.

Zu bemerken ist noch, dass das Material B eine wasserabstossende Verunreinigung (Fett?) enthielt, die vor der spezifischen Gewichtsbestimmung durch Auswaschen mit einem Alkohol-Aether-Gemisch entfernt werden musste.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Geschichtliches über die Darstellung des metallischen Titans . . . . . 1—13

II. Herstellung des Kaliumtitanfluorids . . . . . 13—20

a) Herstellung und Analysen des Kaliumtitanfluorids 13—19

b) Umschmelzung von Natriummetall 19

III. Herstellung des amorphen Titans und krystallisierter Titanaluminiumverbindungen . . . . . 20—28

a) Einmalige Reduktion; Behandeln mit Wasser . 20—22

b) Doppelte Reduktion: Behandeln mit Alkohol . 22—24

c) Krystallysierte Titanaluminiumverbindungen („Aluminide") . . . . . 24—28

IV. Untersuchung der erhaltenen Materialien . . . . . 28—75

A. Allgemeines über die Art der analytischen Untersuchungen . . . . . 28—41

a) Gravimetrische Bestimmung, Trennungen von Titan und Aluminium . . . . . 28—34

b) Titrimetrische Bestimmung . . . . . 34—36

c) Kolorimetrische Bestimmung . . . . . 36—41

B. Experimentelles über die analytische Untersuchung der erhaltenen Materialien . . . . . 41—75

a) Mit Natrium reduziertes, mit Wasser behandeltes Material: Analysen, chemische Eigenschaften, physikalische Konstanten . . . . . 41—45

b) Mit Natrium doppelt reduziertes Material, mit Alkohol behandelt: Analysen, Verbrennungen, chemische Eigenschaften, physikalische Konstanten . . . . . 45—53

b) Das ähnlich sich verhaltende technische Material: Analysen, Verbrennungen, physikalische Konstanten, Uebergang in das Nitrid TiN . . . . 53—65

d) Die Aluminide Ti_2Al_3: Analysen, Verbrennungen, physikalische Konstanten, chemische Eigenschaften . . . . . 65—75

V. Herstellung des geschmolzenen Titans: Angewandte Apparatur, Ströme und Gase; Schmelze und Bearbeitung der Schmelzkuppen . . . . . 75—80

VI. Untersuchung der geschmolzenen Materialien . . . 81—94
A. Chemische Eigenschaften . . . . . 81—82
B. Analysenwerte und Verbrennungen . . . . . 82—88
a) Der aus den amorphen Materialien erhaltenen Schmelzprodukte . . . . . 82—85
b) Der aus den Aluminiden erhaltenen Schmelzprodukte . . . . . 85—88
C. Physikalische Konstanten . . . . . 88—94
VII. Zusammenfassung 94
VIII. Anhang: Untersuchung zweier technischer geschmolzener Materialien . . . . . 95—103
A. Analysen, Verbrennungen und chemische Eigenschaften . . . . . 96—102
B. Physikalische Konstanten . . . . . 102—103